

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT A L' UNIVERSITE PARIS DIDEROT

Spécialité : Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement



Par

**Emilie JOURNET**

**ÉTUDE DU FACTEUR MINERALOGIQUE SUR LA SOLUBILITE ET  
LA SPECIATION REDOX DU FER DISSOUS DANS LE CONTEXTE  
BIOGEOCHIMIQUE DU DEPOT ATMOSPHERIQUE DES AEROSOLS  
DESERTIQUES SAHELO-SAHARIENS**

Soutenue le 20 mai 2008 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteur : Cécile GUIEU

Rapporteur : Nikos MIHALOPOULOS

Examineur : Christian GEORGE

Examineur : Géraldine SARTHOU

Directeur de thèse : Jean-Louis COLIN

Co-directeur de thèse : Karine DESBOEUF



ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT D'ILE DE FRANCE

**THESE**

**PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE DOCTORAT A L' UNIVERSITE PARIS DIDEROT**

Spécialité : **Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement**

Par

**Emilie JOURNET**

**ÉTUDE DU FACTEUR MINERALOGIQUE SUR LA SOLUBILITE ET  
LA SPECIATION REDOX DU FER DISSOUS DANS LE CONTEXTE  
BIOGEOCHIMIQUE DU DEPOT ATMOSPHERIQUE DES AEROSOLS  
DESERTIQUES SAHELO-SAHARIENS**

Soutenue le 20 mai 2008 devant la commission d'examen composée de :

Rapporteur : Cécile GUIEU

Rapporteur : Nikos MIHALOPOULOS

Examineur : Christian GEORGE

Examineur : Géraldine SARTHOU

Directeur de thèse : Jean-Louis COLIN

Co-directeur de thèse : Karine DESBOEUF

*Merci à l'ensemble des membres de mon jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail : Cécile Guieu, Nikos Mihalopoulos, Christian George et Géraldine Sarthou.*

*Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à Karine Desboeufs, directrice de cette thèse, qui a su avec enthousiasme et patience m'encadrer, me guider, me soutenir et surtout qui m'a transmis sa passion pour la recherche. Merci d'avoir fait de ces 4 années passées au LISA une expérience très positive.*

*Merci à tous les membres de l'équipe « multi-phase », Jean-Louis Colin, directeur officiel de cette thèse, Remi Losno, François Dulac, Sylvain Triquet, Elisabeth Bon Nguyen, Jean-Paul Quisefit. Merci pour leur soutien, leur aide, leurs conseils et tous les bons moments passés en leur compagnie.*

*Merci également aux membres de l'équipe « dust », avec qui nous ne faisons plus qu'« une » désormais, Annie Gaudichet, Paola Formenti, Sandra Lafon, Stéphane Alfaro et Patrick Ausset pour leur aide et pour les discussions, scientifiques ou non, toujours animées.*

*Merci à tous les participants de AMMA avec qui j'ai passé au Niger des moments inoubliables. Merci en particulier à Bernadette Chatenet, Servanne Chevaillier (merci pour tous le reste aussi), Mamadou Sow, Alfari, Beatrice Marticorena, Sandrine Caquineau, Jean-Louis Rajot, Gilles Bergametti, Noël Grand et Nicolas Mouget.*

*Merci à tous ceux qui ont collaboré de loin ou de près à ce travail et notamment à Laure Aimoz avec qui j'ai travaillé pendant quelque temps, à Farid Julliot pour avoir pris un peu de temps pour mes mesures de surfaces spécifiques, à Pascal Flament et Karine Deboudt pour leur collaboration et les précieux échantillons du Sénégal. Merci également à Rose-Helen Petit et Sandra Jokoby-Koaly avec qui nous avons réalisé ma première campagne de terrain, merci aussi à Lothar Schütz et Konrad Kandler pour les échantillons de Samum et leur collaboration. Merci aussi à tous ceux qui m'ont fait parvenir avec enthousiasme des données essentielles à l'avancé de mes travaux, comme Jean-François Léon ou Birgitt Hesse.*

*Merci à tous les thésards, post-doc et stagiaires qui sont passés au LISA pendant ces 4 dernières années, et notamment Rodolphe, Marie, Julien, Jean-Michel & Fanny, Benoît, Eric & Laura, Joëlle, Charbel, Aline, Thomas, Junnan, Caroline, Katja, Cédric, François et tous ceux que j'oublie. Merci aussi aux petits derniers: Sophie, Anne, Lucile, Emilie, Guillaume & Richard.*

*Merci à tous mes collègues enseignants de Jussieu et à tous mes étudiants.*

*Et merci à tous mes amis pour leur soutien pendant ces années et plus particulièrement à Jennifer, Silvère, Angélique et Alexandrine et merci aussi à toute ma famille.*

*Merci à tous...*





# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE 1 : MOTIVATIONS, OBJECTIFS ET STRATEGIE DE L'ETUDE.....</b>	<b>15</b>
<b>1. CARACTERISTIQUES DU DEPOT DES POUSSIERS TERRIGENES</b>	<b>15</b>
<b>2. SOLUBILITE/SPECIATION REDOX DU FER DANS LE DEPOT HUMIDE</b>	<b>21</b>
2.1. INVENTAIRE DES DONNEES EXISTANTES	21
2.2 ANALYSE DES FACTEURS D'INFLUENCE	26
2.3. TRANSPORT DES PARTICULES ET SOLUBILITE DU FER	32
<b>3 LA MINERALOGIE : UNE AUTRE VOIE D'ETUDE ?</b>	<b>37</b>
3.1 LE FER ET LA COMPOSITION MINERALOGIQUE DE L' AEROSOL	38
3.2. QU'EST CE QUI MOTIVE L' IDEE D'UN EFFET DE LA MINERALOGIE SUR LA DISSOLUTION DU FER ?	41
3.3. LES OBJECTIFS	43
3.4. LA STRATEGIE	44
<b>CHAPITRE 2 : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET CAMPAGNES DE MESURES.....</b>	<b>46</b>
<b>1. METHODES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX</b>	<b>46</b>
1.1 PROTOCOLE DE MESURE DE LA SPECIATION DU FER DISSOUS	46
1.2 PROTOCOLE DE MESURE DE LA SOLUBILITE DU FER	52
1.3 CARACTERISATION DE LA PHASE SOLIDE	62
<b>2 PRESENTATION DES CAMPAGNES DE TERRAIN</b>	<b>64</b>
2.1 CHOIX DES SITES D'ETUDE	64
2.1 LA CAMPAGNE AMMA	66
2.2 LA CAMPAGNE PCTAS	75
2.2 LA CAMPAGNE SAMUM	77
<b>CHAPITRE 3 : DISSOLUTION DES MINERAUX PURS .....</b>	<b>79</b>
<b>1 DESCRIPTION DES PHASES SOLIDES</b>	<b>79</b>
1.1 CHOIX DES MINERAUX	79
1.2 SURFACE SPECIFIQUE	82
1.2 COMPOSITION ELEMENTAIRE	83
1.4 LA SITUATION DU FER DANS LES MINERAUX	84
<b>2 DISSOLUTION DU FER : IMPACT DES PROPRIETES INTRINSEQUES DE LA PHASE SOLIDE</b>	<b>88</b>
2.1 RESULTATS DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION	88
2.2 EFFET DE SURFACE SPECIFIQUE	89

2.3 EFFET DE LA SITUATION DU FER	91
2.4 RELATION ENTRE MINERALOGIE ET SPECIATION REDOX DU FER ?	97
<b>3 DISSOLUTION DU FER : IMPACT DES PARAMETRES « EXTERIEURS »</b>	<b>100</b>
3.1 CHOIX DES CONDITIONS OPERATOIRES	101
3.2 RESULTATS ET DISCUSSION	104
<b>4 CONCLUSION DU CHAPITRE</b>	<b>106</b>
4.1 BILAN DE L'ETUDE DE PROCESSUS : PARAMETRES INTRINSEQUES ET EXTRINSEQUES	106
4.2 VERS UNE PARAMETRISATION DE LA SOLUBILITE DU FER ET DE SON ETAT REDOX EN SOLUTION	107
<b>CHAPITRE 4 : DISSOLUTION DES ECHANTILLONS AEROSOLS DESERTIQUES .....</b>	<b>115</b>
<b>1. BILAN DES CAMPAGNES ET CHOIX DES ECHANTILLONS</b>	<b>116</b>
1.1 AMMA SOP1-2	116
1.2 AMMA SOP0	118
1.3 SAMUM	122
1.4 PCTAS	123
<b>2 CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS D'AEROSOLS</b>	<b>128</b>
<b>3 RESULTATS ET DISCUSSION DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION</b>	<b>134</b>
3.1 RESULTATS	134
3.2. DISCUSSION SUR LES VALEURS DE SOLUBILITE	138
3.3. DISCUSSION SUR LES VALEURS DE SPECIATION REDOX	146
<b>5 CONCLUSION</b>	<b>147</b>
<b>CHAPITRE 5 : MESURES DANS LES PLUIES.....</b>	<b>150</b>
<b>1. SPECIFICITES DES EVENEMENTS PLUVIEUX AU NIGER</b>	<b>151</b>
1.1 METEOROLOGIE EN SAISON DES MOUSSONS	151
1.2 EVOLUTION AU COURS D'UNE PRECIPITATION	154
<b>2. CARACTERISTIQUE DES PLUIES TERRIGENES EN ZONE SOURCE</b>	<b>157</b>
2.2 LA PHASE PARTICULAIRE	157
2.2 LA PHASE DISSOUTE	159
<b>3. ETAT DU FER DANS LES PLUIES EN ZONE SOURCE</b>	<b>163</b>
3.1 RESULTATS ET DISCUSSION GENERALE	163
3.2 LES FACTEURS EXTERIEURS D'INFLUENCES	166
3.3 CONCLUSION : FACTEURS INTRINSEQUES OU FACTEURS EXTERIEURS ?	170
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>172</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>177</b>

<b>INDEX DES FIGURES .....</b>	<b>196</b>
<b>INDEX DES TABLEAUX.....</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>207</b>
ANNEXE 1 : SPECIATION REDOX DU FER EN PHASE AQUEUSE ATMOSPHERIQUE	208
ANNEXE 2: IN SITU SPECIATION OF TRACE Fe(II) AND Fe(III) IN ATMOSPHERIC WATERS BY THE FZ METHOD COUPLED TO GFAAS ANALYSIS.	213
ANNEXE 3 : PROTOCOLE DE LAVAGE DU MATERIEL	226
ANNEXE 4 : METHODES ANALYTIQUES	227
ANNEXE 5 : METHODE CBD	232
ANNEXE 6: TRAITEMENT DES FILTRES POUR LES ANALYSES SFX	234
ANNEXE 7: MINERALOGY AS A CRITICAL FACTOR OF DUST IRON SOLUBILITY	235
ANNEXE 8 : DONNEES CONCERNANT LES ECHANTILLONS D'AEROSOLS COLLECTES DANS LA ZONE ATLANTIQUE TROPICAL ET AFRIQUE DE L'OUEST EN 2005-2006.	241
ANNEXE 9 : RESULTATS DES ANALYSES CHIMIQUES DES ECHANTILLONS DE PLUIES COLLECTES A BANIZOUMBOU EN JUIN ET JUILLET 2006.	253



## INTRODUCTION GENERALE

L'idée de répandre du fer à la surface des océans pour piéger le CO<sub>2</sub> atmosphérique est apparue au début des années 90, lorsque John Martin déclare « *Give me half a tanker of iron, and I will give you the next ice age* ». Ce scientifique américain venait en fait de percer un des grands mystères océanographiques, celui de l'absence de vie dans des zones océanographiques pourtant riches en nutriments (Martin et al, 1991).

Dans ces zones, dites « HNLC », pour High Nutrient Low Chlorophyll, c'est l'absence de fer à la surface des océans qui limite le développement du phytoplancton marin (ensemble des algues, unicellulaires de tailles microscopiques, et des bactéries « autotrophes ») qui est lui même un des premiers maillons de la chaîne alimentaire des écosystèmes marins. Ce producteur primaire, représentant moins de 1% de la biomasse photosynthétique terrestre, fixe la moitié du CO<sub>2</sub> atmosphérique (Falkowski et al., 2000). Le carbone ainsi séquestré peut être consommé par des prédateurs marins, et ensuite libéré à nouveau sous forme de dioxyde de carbone par la respiration, mais une partie de ce carbone fixé va sombrer au fond des océans, le retirant ainsi du cycle biogéochimique, c'est ce qu'on appelle couramment la pompe biologique.

Dès lors la découverte d'une limitation par le fer dans les zones HNLC, une idée est apparue : effectuer des expériences de fertilisation artificielle *in-situ* pour tester directement l'hypothèse du fer et comprendre les liens entre fer, phytoplancton et flux de CO<sub>2</sub>. Pour explorer cette idée, dès les années 90, un certain nombre de grands programmes scientifiques sont lancés dans les principales zones HNLC (IronEx, SERIES, SOIREE, SOFEX, SEEDS, EIFEX, EisenEx). Lors de ces expériences de fertilisation, plusieurs centaines de milliers de tonnes de fer ont été introduits, sur des vastes zones de l'ordre de 50 à 400km<sup>2</sup>. L'analyse globale des résultats de ces expériences (De Baar et al, 2005) montre que malgré les grandes différences sur l'amplitude de la réponse océanique, tous ces ensemencements ont provoqué des « bloom », c'est-à-dire une augmentation conséquente du taux de chlorophylle, généralement contrôlée par le développement des espèces diatomées, dans la masse d'eau considérée. Ces phénomènes sont accompagnés d'une diminution du carbone dissous en surface, et peuvent induire ainsi un transfert de CO<sub>2</sub> de l'atmosphère à l'océan. Il faut noter que les modèles, basés sur les résultats de ces expériences de fertilisation, indiquent qu'une fertilisation sur des échelles spatio-temporelles plus grandes pourrait induire une réduction des concentrations en

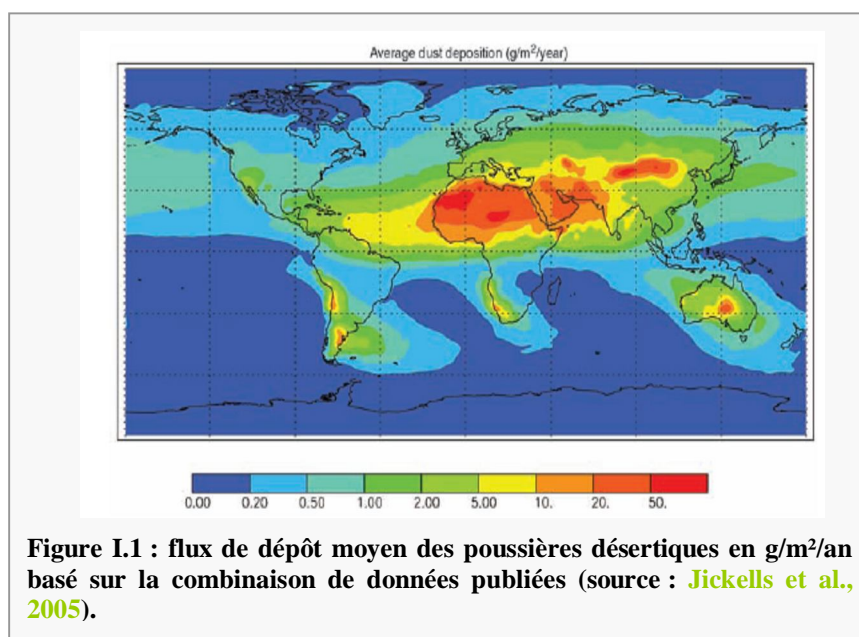
CO<sub>2</sub> atmosphérique comprise entre 33 et 107 ppmv (Aumont et Bopp, 2006). Toutefois, un certain nombre d'aspects négatifs a également été mis en évidence. L'enrichissement artificiel en fer du milieu marin risque de provoquer de graves perturbations des systèmes aquatiques, en modifiant la communauté planctonique présente et en perturbant les réseaux trophiques et biogéochimiques (Fuhrman et Capone 1991). Dernièrement, un rapport émis par la communauté SOLAS (Surface Ocean and Low Atmospheric Study) indique que les principaux risques encourus, en augmentant la biomasse algale, sont l'appauvrissement en O<sub>2</sub> dissous, l'altération des émissions de gaz qui affecterait le climat et la qualité de l'air, un changement de la biodiversité et une diminution de la productivité dans d'autres zones océaniques.

Toutefois, ces expériences de fertilisation artificielle ont permis de montrer de façon univoque l'importance des concentrations de fer sur la production primaire océanique et mettent en avant l'impact potentiel des apports « atmosphériques » de fer sur le climat. Le fer atmosphérique se trouve dans des particules émises par des sources naturelles et anthropiques. Le fer étant très abondant dans la croûte terrestre (environ 5 % de la masse, le quatrième élément après O, Si, et Al) on le trouve dans les particules terrigènes, émises dans l'atmosphère par érosion éolienne des sols arides ou semi-arides. On trouve également du fer « anthropique », comme dans les cendres volantes originaires des incinérateurs urbains ou issues de la combustion de carburant biogénique ou de gasoil (Seinfeld, 1986). En milieu océanique, les mesures effectuées, montrent en général que les concentrations atmosphériques sont contrôlées essentiellement par la présence de particules terrigènes appelées également poussières désertiques ou minérales (Baker et al., 2006b ; Guerzoni et al., 1999 ; Guieu et al., 2002).

Dès lors que l'émission de poussières désertiques a été reconnue comme la principale source de fer dans l'atmosphère, et parce que ces aérosols sont impliqués dans divers processus environnementaux, de nombreuses études ont tenté de qualifier et de quantifier leur cycle atmosphérique et notamment d'estimer leur dépôt dans les océans. Certaines sont basées sur l'extrapolation de mesures (Duce et al., 1991), d'autres sur les modèles (Tegen, 2004), d'autres encore utilisent des données satellites, comme celles de Terra-MODIS exploitées par Kaufman et al. (2005) pour l'estimation du dépôt en Atlantique, et certains utilisent une combinaison de plusieurs approches (Jickells et al., 2005). Malgré l'utilisation de différentes méthodes de calcul, les flux estimés sont relativement similaires (Mahowald et al., 2005). Au niveau global, le flux estimé est compris entre 1500 et 1800 Mt/an. Les différentes



estimations pour l'Atlantique (Nord et Sud) et le Pacifique Sud sont assez homogènes, ces bassins océaniques reçoivent en moyenne 210, 20 et 20 Mt/an respectivement. Par contre, on observe des écarts assez importants entre les différentes estimations pour le Pacifique Nord et l'océan Indien. Selon l'estimation, effectuée par [Jickells et al. \(2005\)](#), l'essentiel du dépôt de poussières désertiques (plus de 60%) s'effectue dans l'hémisphère Nord et plus particulièrement dans l'océan Atlantique Nord (voir [figure I.1](#)). Toutefois cette estimation devrait être revue à la baisse selon les mesures récentes de [Wagener et al., 2008](#), qui montrent que le flux de dépôt pour les larges zones océaniques de l'hémisphère Sud sont largement surestimée (de 1 à 2 ordres de grandeur) dans les modèles globaux actuels de poussières minérales. Au final, quelles que soit les estimations considérées, on note que l'essentiel du dépôt se fait dans l'hémisphère Nord. Cette distribution est la conséquence de la répartition géographique des zones sources arides. La plupart des grands déserts sont situés dans l'hémisphère Nord, comme le Sahara et le Sahel, le désert d'Arabie et le désert de Gobi. Dans le Sud, le désert Australien, de Namib et de Patagonie sont les principales sources mais sont moins intenses que celles de l'hémisphère Nord.



Lorsque ces poussières se déposent, elles vont contribuer à augmenter de manière significative les concentrations en fer à la surface des océans ([Bruland et al, 1994](#) ; [Sarhou et Jeandel, 2001](#) ; [Sarhou et al., 2003](#) [Johnson et al., 2003](#); [Baker et al., 2003](#), [Sarhou et al., 2007](#)) et on peut deviner les conséquences dans les régions de type HNLC même si très peu d'études, pour le moment, établissent clairement un lien entre l'activité biologique et le

passage de panaches de poussières désertiques aurait pu jouer un rôle sur la diminution des teneurs atmosphériques en CO<sub>2</sub>.

Outre leur rôle dans les zones HNLC, l'impact du dépôt de poussières désertiques a également été étudié dans d'autres systèmes océaniques. Par exemple, dans les régions oligotrophiques, les carences en nutriments bloquent la production primaire. Or, le dépôt d'aérosols terrigènes peut induire, dans ces zones, une fertilisation du milieu en apportant du fer mais aussi d'autres nutriments essentiels (N,P) (Ridame et Guieu, 2002). On sait aussi que, dans les gyres tropicales, la fixation de l'azote par le *Trichodesmium* est co-limitée par le fer et le phosphate (Falkowski, 1998). L'apport potentiel de ces nutriments par les aérosols désertiques peut provoquer leur développement et contribuer ainsi à apporter de l'azote « nouveau » à l'écosystème (Baker et al., 2003 ; Lenos et al., 2001). Des expériences de fertilisation d'eaux collectées en Atlantique avec des poussières minérales appuient une nouvelle fois cette hypothèse. Mills et al. (2004) montrent en effet que la production primaire, principalement limitée par l'azote, et la fixation de l'azote, co-limitée par le phosphate et le fer, sont stimulées par l'addition de poussières minérales. Enfin, des travaux récents, de Pulido-Villena et al. (2008), montrent qu'en méditerranée, zone oligotrophe pendant la période de stratification du printemps, l'apport atmosphérique de nutriment d'origine désertique induit une augmentation de l'activité biologique et ainsi contribue de manière significative à l'export de carbone.

D'une manière globale, on pense que l'augmentation des apports en fer via le dépôt atmosphérique de poussières désertiques pourrait avoir d'importantes implications sur le budget du carbone en augmentant la production primaire et en diminuant ainsi les teneurs atmosphériques en CO<sub>2</sub>. Cette hypothèse est en effet appuyée par des études paléoclimatiques : des mesures effectuées dans des carottes de glace ont mis en évidence que la forte variabilité des concentrations atmosphériques en poussières désertiques était directement corrélée aux cycles glaciaires-interglaciaires avec des concentrations environ 10 fois supérieures pendant les périodes glaciaires (Petit et al., 1990). Ces fortes concentrations, observées lors des ères glaciaires, correspondaient donc à des dépôts à la surface des océans plus importants qu'aujourd'hui (Mahowald et al., 1999). Et il semble, selon le modèle développé par Lefevre et Watson (1999), que la fertilisation des océans par les poussières désertiques aurait pu jouer un rôle sur la diminution des teneurs en CO<sub>2</sub> atmosphériques.

Cependant dans ce contexte biogéochimique océanique, on comprend bien que ce n'est pas le dépôt de fer total mais plutôt le dépôt de fer biodisponible, c'est-à-dire le fer potentiellement

assimilable par le phytoplancton, qu'il est important d'estimer. Or, l'estimation de la fraction de fer biodisponible déposée dans l'océan reste encore largement incertaine et dépend fortement de l'état du fer lorsque celui-ci entre en contact avec l'eau de mer et également par quelle voie il va y être déposé. On sait encore très peu de choses de l'effet de la spéciation chimique du fer dans l'eau de mer sur sa biodisponibilité, cependant, on sait que le fer est potentiellement assimilable sous sa forme dissoute et que la spéciation chimique du fer dans l'eau de mer joue sur son degré de solubilité (Wells et al, 1995). Donc, pour estimer le flux de fer biodisponible à la surface des océans, il faut estimer les apports de fer dissous ou potentiellement soluble. Pour cela, il faut prendre en compte le dépôt sec de particules désertiques qui, une fois dans l'océan, vont se solubiliser et libérer du fer et également les apports de fer déjà dissous par les précipitations.

La problématique de la biodisponibilité du fer terrigène s'intègre dans le cadre de recherche définie par plusieurs programmes internationaux, tels que :

- le programme international **IMBER** (Integrated Marine Biogeochemistry and Ecosystem Research) qui se consacre, quant à lui, à la sensibilité des cycles biogéochimiques marins et des écosystèmes aux changements globaux à différentes échelles de temps.
- le programme national et international **SOLAS** (Surface Ocean and Low Atmosphere Study) qui se focalise sur les interactions physiques et biogéochimiques à l'interface océan-atmosphère et à leur sensibilité aux changements globaux ; l'une des activités de ce programme (Activity 1.4: Iron and Marine Productivity) recouvre complètement les objectifs du présent travail.

Plus particulièrement, l'objet de mon travail s'intègre dans le projet national **BOA** (Biogéochimie du fer à l'interface Océan-Atmosphère) qui vise à décrire le cycle biogéochimique du fer de façon particulièrement complète et innovante, d'un point de vue chimique et au niveau des interactions avec l'ensemble du réseau trophique.

Dans ce contexte, mon travail a essentiellement consisté à mieux comprendre comment et dans quelle proportion le fer particulaire d'origine terrigène passe en phase dissoute, c'est-à-dire sous sa forme potentiellement biodisponible. Plus spécifiquement, l'objectif général de mes travaux de thèse a été de mener une étude de la solubilité du fer mais aussi de sa spéciation redox en phase aqueuse atmosphérique en prenant en compte l'effet de la composition minéralogique de l'aérosol désertique par rapport à d'autres facteurs d'influence déjà mis en évidence.

Dans le **premier chapitre** de cette thèse, je commencerai par expliquer pourquoi je me suis particulièrement intéressée à la solubilité et à la spéciation redox du fer en phase aqueuse atmosphérique, ensuite j'exposerai l'état actuel des connaissances liées à ces deux notions (solubilité et spéciation), puis j'expliquerai ce qui a motivé une approche via la composition minéralogique de l'aérosol désertique.

Comme la stratégie choisie était de réaliser, en parallèle, des études en laboratoire et des études directement dans le milieu naturel, le **chapitre 2** sera consacré à la description de l'ensemble des dispositifs expérimentaux déployés en laboratoire mais aussi sur le terrain, pour répondre aux objectifs fixés.

Les résultats des expériences en laboratoire sur des minéraux purs qui composent l'aérosol désertique, présentés dans le **chapitre 3**, nous serviront de base pour exploiter et discuter les mesures réalisées aux cours d'expériences de dissolution sur des aérosols désertiques collectés sur le terrain (Sahara-Sahel-Atlantique). Les résultats et la discussion de ces expériences réalisées en laboratoire vous seront présentés dans le **chapitre 4**. Pour finir, un point de comparaison sera effectué dans le **chapitre 5** avec des mesures *in-situ* réalisées directement dans des pluies dites « terrigènes », afin d'évaluer la contribution des facteurs extérieurs par rapport au facteur intrinsèque étudié dans ce travail de thèse : la composition minéralogique de l'aérosol désertique.

# **CHAPITRE 1 : MOTIVATIONS, OBJECTIFS ET STRATEGIE**

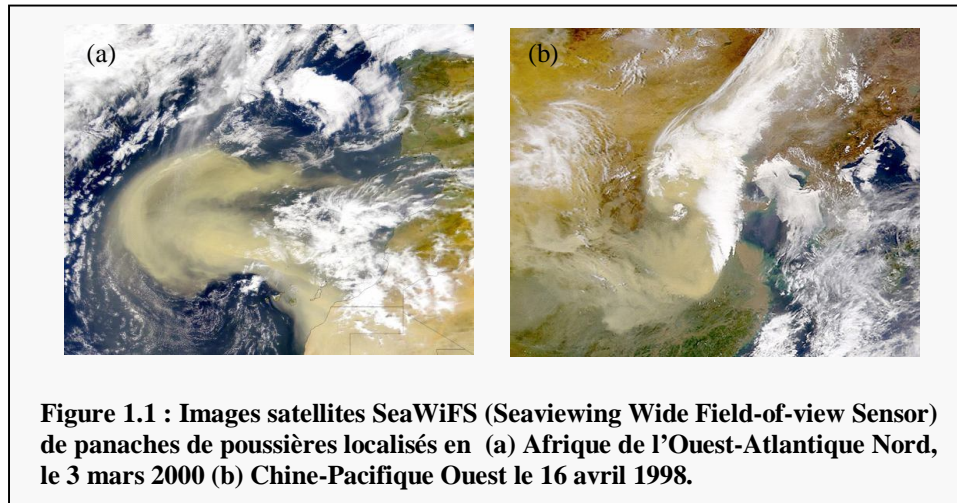
## **DE L'ETUDE**

Comme nous l'avons vu en introduction le dépôt atmosphérique de poussières terrigènes est une des principales sources de fer en zones océaniques ouvertes pour la biosphère marine. De ce fait, beaucoup d'études ont été menées aussi bien sur la localisation et les variations temporelles du dépôt de poussières que sur sa caractérisation physico-chimique, notamment en terme d'apport de fer. Je ferai le point dans ce chapitre sur l'état des connaissances actuelles concernant ces questions, et j'essayerai de mettre en avant les incertitudes persistantes, pour finalement présenter les questions sur lesquelles j'ai décidé de me pencher au cours de ce travail et la stratégie que j'ai suivie.

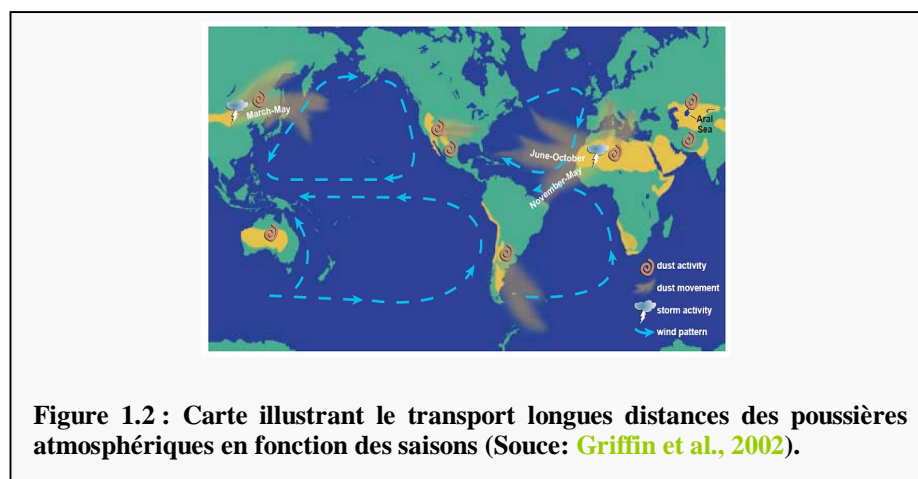
### **1. CARACTERISTIQUES DU DEPOT DES POUSSIERES TERRIGENES**

#### **1.1 Variabilité, climatologie du dépôt**

Le dépôt atmosphérique est très variable dans l'espace et le temps et est caractérisé par des apports sporadiques et massiques très localisés (Moore et al, 1984). Ces caractéristiques sont les conséquences d'un processus d'émission très particulier. Les poussières désertiques sont émises dans l'atmosphère lors de « tempêtes » qui transfèrent d'énormes quantités de poussières dans l'atmosphère, le plus souvent sous forme de panache. En zone source, les quantités de poussières dans ces panaches peuvent atteindre des valeurs extrêmes de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\text{mg.m}^{-3}$  (LISA, données AMMA). En zone océanique, les concentrations en particules peuvent également atteindre des valeurs élevées, jusqu'à  $100\mu\text{g.m}^{-3}$  au passage d'un panache de poussière (Johansen et al., 2000). Comme ces panaches peuvent être extrêmement étendus, jusqu'à plusieurs milliers de kilomètres de long (Péwé, 1981, McTainsh et al., 2005), ils déplacent au final d'énormes quantités de matière. Par exemple, Petit et al. (2005) ont estimé que la masse transportée, pour un panache de poussières émis en Afrique de l'Ouest en juillet 1994, était comprise entre 2,5 et 5Mt. Les observations par satellite permettent de visualiser très nettement ces panaches, en particulier au-dessus des océans, comme par exemple sur la figure 1.1.



Une fois dans l'atmosphère libre, les particules terrigènes peuvent être transportées par la circulation atmosphérique à plusieurs milliers de kilomètres de leur zone source. Par exemple, les poussières émises en Afrique du Nord peuvent être entraînées vers l'Atlantique par les vents thermiques venant de l'Est (Easterly jet) et atteindre les Caraïbes (Prospero & Nees, 1986), ou la Floride du Sud (Prospero et al., 1999). Les poussières émises en Patagonie sont transportées vers l'Atlantique Sud et l'Antarctique (Iriondo, 2000 ; Erickson et al., 2003 ; Gaiero et al., 2003 ; Gasso et Stein, 2007) et les poussières issues d'Asie peuvent quant à elles traverser le Pacifique et atteindre l'Amérique du Nord (VanCuren et al., 2003). Ces transports sont soumis à des variabilités saisonnières liées à des facteurs météorologiques (régimes des vents) (Prospero et Nees, 1977 ; Chiapello et al., 1995). Par exemple, sur la figure 1.2 de Griffin et al. (2002), on voit qu'en été les poussières sahariennes sont plutôt transportées vers l'Atlantique Nord-Nord tropical et atteignent les Caraïbes et les côtes d'Amérique du Nord alors qu'en hiver elles sont plutôt portées vers l'Atlantique équatorial, et gagnent les côtes brésiliennes.

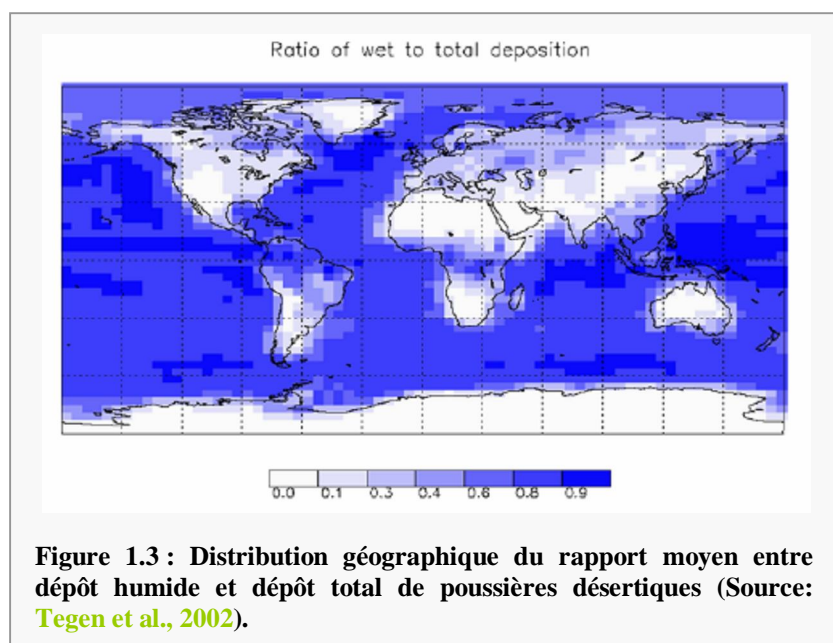




Il existe deux principales voies de déposition des poussières désertiques, (i) le dépôt sec, les particules sédimentent par gravité vers la surface, et (ii) le dépôt humide, les particules peuvent, soit servir de noyaux de condensation aux gouttes nuageuses et être rabattues à la surface lorsque le nuage précipite, soit les particules sont simplement lessivées par la pluie.

Près des sources, la sédimentation sèche est le principal processus de dépôt. Comme les particules les plus grosses sédimentent plus rapidement que les fines, une fraction importante (en masse) de poussières soulevées va être déposée près des sources. Les plus fines quant à elles vont pouvoir être déposées à plusieurs milliers de kilomètres de leur zone sources. Par exemple, [Schütz et al. \(1981\)](#) ont estimé, en ne considérant que le dépôt sec, que sur les 260 Mt de poussières expulsées chaque année vers l'océan Atlantique, environ 120 Mt tombent dans les 1000 premiers Km, et seuls 20% atteignent le continent américain.

Toutefois, le temps de vie des poussières dans l'atmosphère semble être principalement contrôlé par le dépôt humide ([Tegen, 2003](#)), avec des contributions allant de 30 à 95% à l'échelle globale ([Jickells et al., 2005](#)). Le dépôt par voie humide est extrêmement variable dans l'espace et dépend essentiellement de la distribution en taille des particules, du régime pluviométrique et de l'altitude de transport. En zone océanique, il semble que la principale voie de déposition des poussières soit les précipitations avec plus de 60% du dépôt total de poussières ([Tegen et al., 2002](#) ; [Figure 1.3](#)).





## 1.2 Flux de fer atmosphérique « biodisponible »

D'un point de vue biogéochimique, la pertinence de l'estimation du dépôt de poussière est limitée, en réalité, ce qu'il est important de connaître c'est le flux de fer atmosphérique « biodisponible » qui est apporté à l'océan. Le fer « biodisponible », c'est-à-dire assimilable par le phytoplancton, est généralement considéré comme du fer dissous (Rich & Morel, 1990; Barbeau et al., 2001), le fer dissous pouvant être soit à l'état libre ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ), soit complexé par des ligands ( $\text{Fe}_L$ ).

Pour évaluer les apports de fer atmosphérique à la surface des océans, il est nécessaire de considérer le dépôt et la teneur en fer des particules terrigènes. La plupart des travaux de modélisation cherchant à estimer le flux atmosphérique de fer considèrent que les teneurs en fer valent en moyenne 3.5% quelle que soit l'origine des poussières (par ex. Gao et al., 2001 ; Fan et al., 2006). On sait cependant que les teneurs en fer des aérosols terrigènes varient en fonction des zones désertiques émettrices dans une gamme allant de 2 à 8%, notamment du fait des fortes différences de composition minéralogique des sols sources (Lafon et al., 2004 ; Mahowald et al., 2005).

Ensuite, afin d'estimer les apports de fer dissous dans l'eau de mer, comme le flux primaire de fer atmosphérique aux océans est contrôlé par la combinaison du dépôt sec et humide, il est nécessaire de connaître, dans les conditions du dépôt, la part du fer soluble, c'est-à-dire qui va être solubilisée au contact de l'eau. Dans une revue de mesures expérimentales de solubilité du fer, Jickells & Spokes (2001) rapportent que le fer est plus soluble dans les eaux de pluie que dans le dépôt sec, avec une solubilité moyenne de 14%. Supposant que la solubilité du fer dans les précipitations est de 10 à 50%, et que celle dans le dépôt sec n'excède pas 6%, Gao et al. (2003) concluent ainsi que le dépôt humide est la principale source de fer soluble pour les océans (Tableau 1.1). Toutefois, l'incertitude sur la valeur de solubilité du fer induit une large gamme de flux de fer soluble. Ces auteurs estiment, qu'au niveau global, le dépôt humide de fer dissous est compris entre 0,5 et  $4 \times 10^{12} \text{ g.an}^{-1}$ , ce qui représente entre 4 et 30% du dépôt total. Par contre, les apports de fer dissous par le dépôt sec sont beaucoup moins élevés et ne comptent que pour 0,6-2,4% du dépôt total.

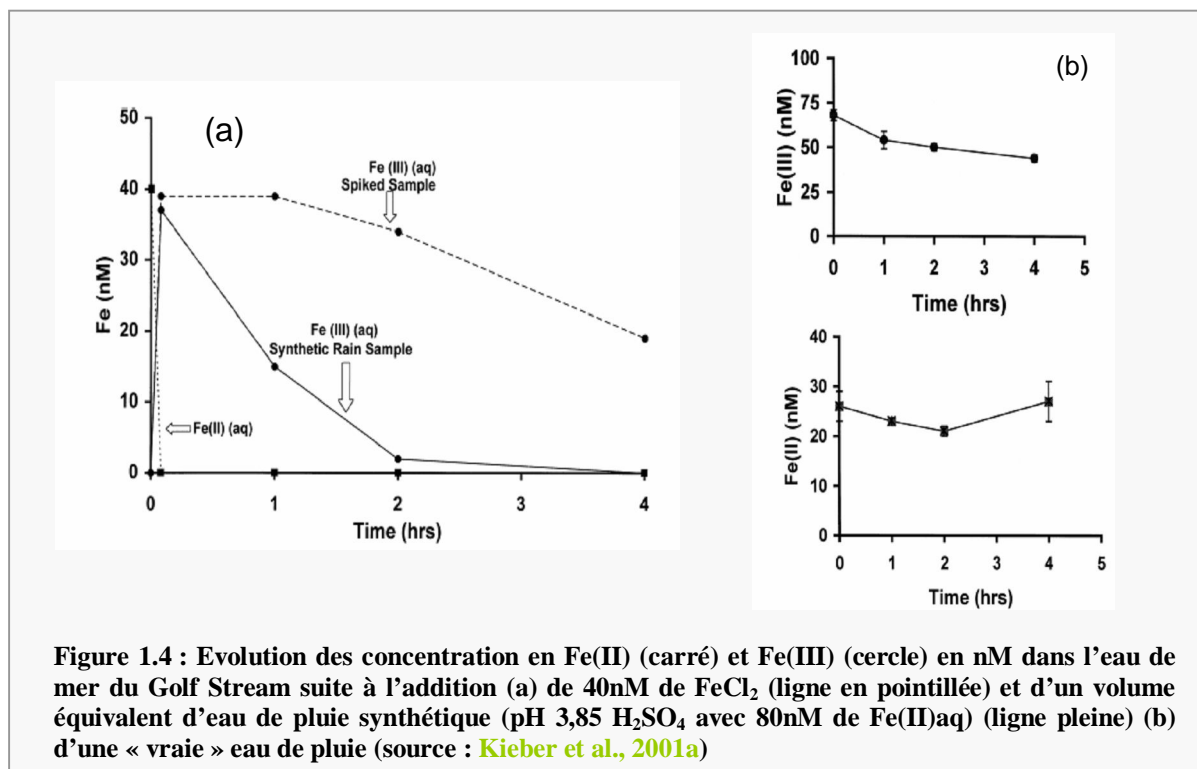
Ocean Basin	Total Deposition <sup>a</sup>	Wet Deposition of Dissolved Fe <sup>b</sup>	Dry Deposition of Dissolved Fe <sup>c</sup>	Total Deposition of Dissolved Fe
North Pacific	3.0	0.12–0.89	0.018–0.071	0.14–0.96
South Pacific	0.31	0.012–0.094	0.0019–0.0075	0.014–0.10
North Atlantic	6.6	0.26–1.9	0.039–0.16	0.30–2.1
South Atlantic	0.59	0.023–0.18	0.0035–0.014	0.027–0.19
Indian	2.4	0.096–0.72	0.014–0.058	0.11–0.78
Antarctic	0.071	0.0028–0.021	0.00043–0.0017	0.0032–0.023
Arctic	0.13	0.0051–0.038	0.00076–0.0030	0.0058–0.041
Mediterranean	0.54	0.022–0.16	0.0032–0.013	0.025–0.17
Global Total	14	0.54–4.1	0.081–0.32	0.62–4.4
% of the total deposition (lower-upper limits)		4–30	0.6–2.4	4.6–32

**Tableau 1.1 : Estimation du dépôt atmosphérique de fer dissous dans les principaux bassins océaniques en  $10^{12}$  g.an<sup>-1</sup> (Gao et al., 2003).** <sup>a</sup> estimation du dépôt total, <sup>b</sup> estimation basé sur une contribution du dépôt humide de l'ordre de 40 à 60% du dépôt total où 10-50% du fer est sous forme dissoute, <sup>c</sup> 1-6% du fer déposé par voie sèche se dissout dans l'océan.

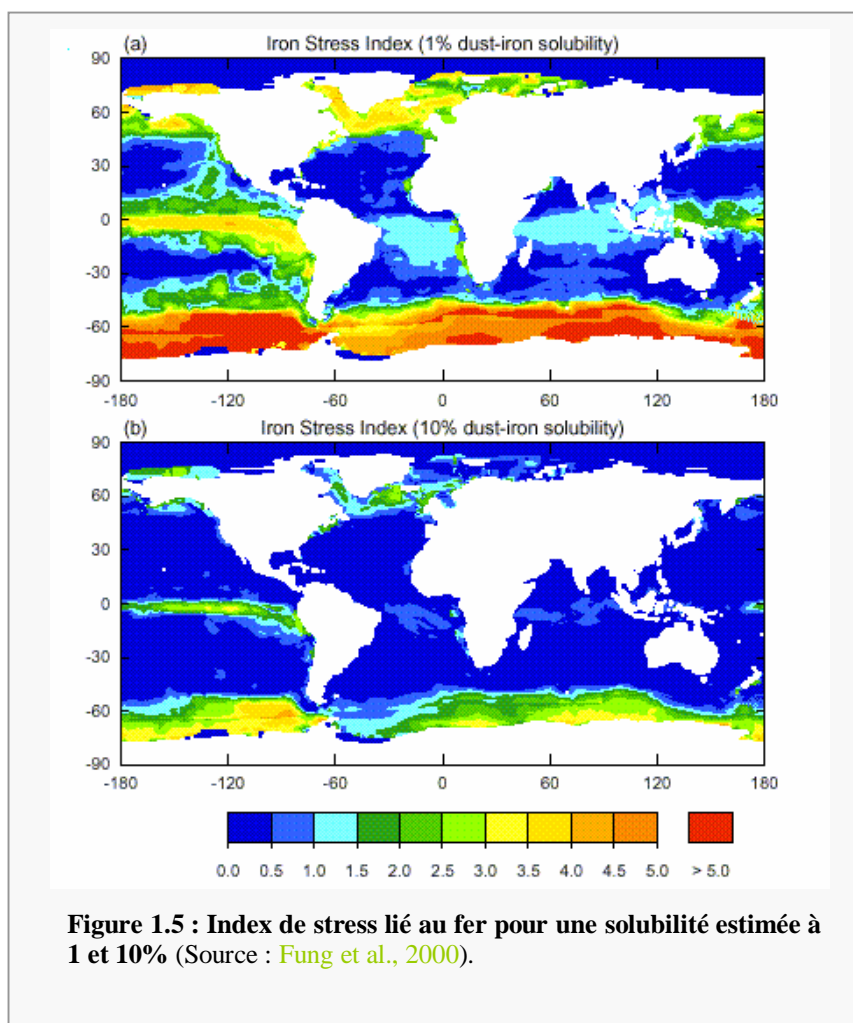
En plus d'être une source importante de fer soluble à la biosphère marine, il a aussi été mis en évidence que le dépôt humide constituait également une source significative de Fe(II) dissous stable à la surface des océans (Kieber et al., 2001a). Il est connu que, dans les eaux marines, les conditions sont telles que le fer est facilement oxydé, et tend rapidement à précipiter ; seule sa complexation avec des substances organiques permet de le stabiliser sous forme réduite plus soluble (Butler, 1998; Nakabayashi et al., 2002). Dans des conditions de dépôt atmosphérique, Kieber et al. (2001a), montrent que lorsqu'on dope l'eau de mer UV-irradiée, en Fe(II), soit directement avec du FeCl<sub>2</sub> ou soit via une « eau de pluie synthétique » (FeCl<sub>2</sub> + eau + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (figure 1.4a), le Fe(II) est oxydé en Fe(III) en moins de 3 minutes. De plus, après l'augmentation initiale, les concentrations en Fe(III) diminuent lentement au cours du temps à cause de la précipitation de Fe(OH)<sub>3</sub>. Par contre, lorsque que l'on dope le système par addition d'une authentique eau de pluie (figure 1.4b), on voit que les concentrations en Fe(II) restent stables au cours du temps et que la perte en Fe(III) est significativement moins importante que dans les expériences de contrôle. Ces résultats indiquent que le Fe(II) et le Fe(III) dissous apportés par les précipitations sont stables sur une période d'au moins 4 heures.

Plus récemment Kieber et al.(2005) montrent, par des expériences sous irradiation UV, qu'en moyenne 25% du fer réduit dans des pluies est sous forme de complexes assez forts pour stabiliser le fer dissous au contact avec de l'eau de mer. Sur ces bases, Kieber et al. (2005) considèrent qu'outre la complexation marine, la complexation du fer avec des composés organiques atmosphériques suffirait à stabiliser le fer sous forme réduite et empêcherait donc sa précipitation au contact de l'eau de mer. Ils concluent ainsi sur l'importance de la

spéciation redox dans les pluies pour estimer l'impact du dépôt humide sur la biosphère marine.



La notion de solubilité du fer terrigène s'avère être primordiale pour estimer l'impact du dépôt atmosphérique sur la biosphère marine. Par exemple [Fung et al., 2000](#) mettent clairement en évidence une réponse différente du phytoplancton au flux de fer atmosphérique selon la solubilité choisie ([Figure 1.5](#)). Ainsi dans le but d'estimer l'impact du dépôt de fer terrigène à l'échelle d'un océan ou de l'ensemble des océans mondiaux, il est nécessaire de réduire les incertitudes qui sont en partie liées, d'après ce que nous avons vu, aux manques de connaissances à la fois sur la solubilité du fer mais aussi sur sa spéciation redox dans les pluies. D'autre part, du fait de la variabilité des informations considérées, il est aussi important de connaître les processus mis en jeu dans la quantification de la solubilité des aérosols terrigènes et de la spéciation redox du fer dissous. Un certain nombre de travaux se sont penchés sur le sujet, la suite de ce chapitre sera consacrée à mettre en avant les résultats obtenus dans ces études et à mieux comprendre les processus mis en jeu au cours du cycle de l'aérosol désertique.



## 2. SOLUBILITE/SPECIATION REDOX DU FER DANS LE DEPOT HUMIDE

### 2.1. Inventaire des données existantes

La mesure *in-situ* dans les pluies à caractère « terrigène » est sans doute le meilleur moyen d'estimer la solubilité et la spéciation redox du fer d'origine désertique. J'ai identifié plusieurs papiers sur des mesures de fer dans des pluies récoltées sur des sites marins ou côtiers, potentiellement influencées par la présence d'aérosols terrigènes (Lim and Jickells, 1990 ; Losno et al., 1991 et 1993 ; Al-Momani et al., 1998 et 2003, Avila et al., 1998 ; Manoj et al., 2000 ; Alabdula'aly and Khan, 2000 ; Ozsoy and Saydam, 2001 ; Kieber et al., 2003 ; Sarthou et al., 2003). Cependant, quasiment aucun ne considère la solubilité du fer terrigène ou sa spéciation, car soit il n'y a pas eu de tels événements pendant la campagne dédiée (par exemple Sarthou et al., 2003), soit le rôle biogéochimique du dépôt humide n'était pas le sujet

du papier. Seuls Öszoy et Saydam (2001) donnent des valeurs de solubilité et de spéciation redox dans ce genre de pluie (Tableau 1.2).

Une autre méthode pour quantifier la solubilité et la spéciation redox du fer, est de faire des expériences de simulations en laboratoire sur des aérosols terrigènes ou des fractions fines de sols sources. Ces expériences consistent en général à mettre en contact les particules étudiées avec de l'eau, simulant plus ou moins une pluie. Ce type d'expérience est aussi mené directement dans l'eau de mer, pour simuler la dissolution du fer après dépôt sec de particules désertiques. J'ai fait un recensement des valeurs publiées en expériences de simulation (Tableau 1.2). Notez que je ne me suis intéressée ici uniquement aux études portant sur les particules terrigènes alors que plusieurs travaux ont aussi été menés sur des particules d'origine anthropique. Toutefois, le questionnement de cette thèse n'étant pas porté sur la contribution des apports anthropiques par rapport aux apports terrigènes, je n'aurai pas de discussion poussée sur ce thème, ni sur la comparaison des valeurs de solubilité entre poussières désertiques et particules anthropiques. Comme on considère que le fer potentiellement assimilable est sous forme dissoute, la plupart des résultats sont exprimés en % de fer dissous (SFe). Cependant, comme le fer à l'état Fe(II) semble contribuer à apporter plus de fer dissous que le Fe(III) dans l'eau de mer, certains des auteurs mesurent également la spéciation redox du fer et parfois ne s'intéressent qu'à la fraction de Fe(II) dissous.

L'ensemble des données inventoriées met en évidence une forte variabilité sur les solubilités en fer, avec toutefois les plus faibles valeurs de solubilité mesurées pour les travaux portés directement sur des fractions fines de sols sources et pour les travaux menés dans l'eau de mer, ce dernier point confirmant l'importance du dépôt humide. Deux revues récentes, sur le rôle des poussières comme source de fer biodisponible pour la biosphère marine, mettent également en avant que le fer est généralement plus soluble pour des aérosols que pour des sols avec cependant une très large gamme de valeurs allant de 0.01% à 80% et une forte hétérogénéité spatio-temporelle (Jickells et al., 2005 ; Mahowald et al., 2005). Ils considèrent qu'une telle variabilité des valeurs mesurées est essentiellement liée aux processus physico-chimiques subis par les poussières désertiques au cours de leur cycle atmosphérique. Dans le but d'étudier l'impact du transport, Zhuang et al. (1992) suivent l'évolution de la solubilité du fer à partir d'aérosols collectés dans le Pacifique et de loess chinois, considérés comme la principale source de ces aérosols. Les résultats montrent que la solubilité dans les aérosols collectés en zone océanique est 5 à 17 fois plus élevée que dans les loess chinois. Guieu & Thomas (1996) observent le même phénomène lorsqu'ils comparent la solubilité de particules

de sol collectées en zones sources et d'aérosols collectés au cours de leur trajet dans l'atmosphère. Toutefois, une analyse plus fine des résultats obtenus dans ces publications montre aussi une très grande diversité des conditions opératoires utilisées pour faire ces mesures notamment en terme de temps de contact et de composition de la phase aqueuse utilisée (Tableau 1.2). Il faut garder en tête que la solubilité n'est pas une notion fixée et dépend très fortement du protocole de dissolution choisi pour la mesurer. Ainsi, il faut considérer ces mesures, non pas comme le moyen d'établir une valeur de solubilité « universelle » à entrer dans des modèles, mais plutôt comme autant d'expériences permettant de faire le tri parmi tous les paramètres à considérer, si on veut pouvoir estimer une valeur de solubilité pour contraindre ces modèles. Nous allons donc discuter, par la suite, de ces différents paramètres.

En ce qui concerne la spéciation redox du fer, la majorité des études portent sur la solubilité du Fe(II). On voit qu'elle est globalement très inférieure à celle du fer, laissant supposer que la forme Fe(II) n'est pas majoritaire au cours de la dissolution, ce qui est confirmé par les % de fer réduit dissous par rapport au fer total dissous mesurés par Chen et Siefert (2004) et Zhu (1997) qui donnent des valeurs proches ou inférieures à 50%. Il faut toutefois savoir que le fer peut être impliqué dans de nombreuses réactions d'oxydoréduction (annexe 1), et étant extrêmement réactifs, le passage d'un état redox à un autre peut se faire très rapidement, notamment au cours du prélèvement. Ainsi la spéciation redox du fer en phase dissoute serait fortement dépendante des conditions de la phase aqueuse, comme nous allons le voir par la suite. Dans ce cas, la question se pose sur la pertinence des mesures de solubilité du fer réduit (DFe(II)/TFe) puisqu'à l'heure actuelle, aucune étude ne permet de connaître l'effet de spéciation redox particulière sur la spéciation en phase dissoute.



Ref.	Zone d'étude	Type de phase aqueuse	Porosité de filtration	SFe = DFe/TFe	DFe(II)/TFe	%Fe(II) = DFe(II)/DFe	Paramètres étudiés	
Öszozy et Saydam, 2001	Méditerranée orientale	Pluies avec pH > 5.0	0.45 µm	3.2%	0.05%	-	-pH de la pluie	
Ref.	Phase solide	Temps de contact	Phase aqueuse	Porosité de filtration	SFe = DFe/TFe	DFe(II)/TFe	%Fe(II) = DFe(II)/DFe	Paramètres étudiés
Cwiertny et al., 2008	Sols Chine, Sahara et Arabie Saoudite	60min-120h	Eau acidifiée (HNO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl, HCOOH) pH 1-3 + 0.1M NaCl	0.2 µm	4.4-15.7%	0.03-5.1%	-	-type d'acide -force ionique -minéralogie
Desboeufs et al., 2005	Loess Cap Vert et d'Arizona	2 min à 2 h	Eau MilliQ acidifiée pH 4,7 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2µm	0.04%-1.5%	-	-	- origine des particules
Guieu et al., 2002	Sol Hoggar	10 min et 12-24h	Eau MilliQ	0.4 µm	0.05%-0.24%	-	-	- charge particulaire
Desboeufs et al., 1999	Loess Cap Vert	120 min.	Eau MilliQ acidifiée HCl (pH 3.8-5.3)	0.4 µm	0.4-0.08%	-	-	- pH
Guieu et Thomas, 1996	Sol Hoggar	15 min	Eau MilliQ	0.4 µm	0.001-0.02%	-	-	-charge particulaire -pH (neutralisation / poussière)
Zhuang et al., 1992	Loess chinois	3h	Eau acidifiée H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 2-5.6	0.4 µm	0.2-1.7%	0.44% en moyenne	-	-transport
Baker et al., 2006a	Aérosols collectés en Atlantique	1-2 h	Solution tampon d'acétate d'ammonium pH 4,7	0.2µm	2-30%	-	-	-origine et taille des particules
Baker et al., 2006b	Aérosols collectés en Atlantique	1-2 h	Solution tampon d'acétate d'ammonium pH 4,7	0.2µm	0.8-80%	-	-	-taille des particules -charge particulaire
Mackie et al., 2005	Aérosols collectés en Australie	20-24h	Eau MilliQ acidifiée H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH 1.9-5)	0.2µm	0.15-23%	-	-	- pH -charge particulaire -temps de contact
Chen et Siefert, 2004	Aérosols collectés en Atlantique	180 min	Solution d'acétate tampon d'ammonium pH 4,5	0.2 µm	0.8-80 %	Pas calculé	58 % en moyenne	-origine des particules -teneur en oxalate, SO <sub>4</sub> dans aérosols
Johansen et Hoffman, 2003	Aérosols collectés en mer d'Arabie	30 min.	Solution de formate pH 4,2	0.2 µm	-	0.7-2.9%	-	-taille des particules
Johansen et al., 2000	Aérosols collectés en Atlantique Tropical Nord	30 min.	Solution de formate pH 4,2	0.2 µm	-	0.46% ± 0.36%	-	-taille/origine des particules
Siefert et al., 1999	Aérosols collectés en mer Arabe	180 min	Solution tampon de formate pH 4,2	0.2 µm	-	<4%	-	-taille des particules
Spokes et al., 1994	Aérosol saharien collecté en Atlantique	24h	Eau MilliQ acidifiée HNO <sub>3</sub> pH 5 et 2	0.2 µm	<0.3% -5.5%	-	-	- cycle nuageux
Zhuang et al., 1990	Aérosols collectés en Atlantique	30min - 48h	Eau de mer	0.4 µm	5-55%	-	-	-



Ref.	Phase solide	Temps de contact	Phase aqueuse	Porosité de filtration	SFe = DFe/TFe	DFe(II)/TFe	%Fe(II) = DFe(II)/DFe	Paramètres étudiés
Chen et al., 2006	Aérosols collectés dans le Golfe d'Agaba (Israël)	30 min.	Eau MilliQ et eau de mer	0.4 µm	0.5-1.9% (MQ) 0.003%-2% (edm)	-	-	-comparaison eau de mer/ eau pure
Bonnet et Guieu, 2004	Sol Saharien Standard aérosols urbains	24h et 7 jours	Eau de mer	0.2 µm	0.001-1.6%	-	-	-origine des particules -charge particulaire -temps de contact
Visser et al., 2003	Sols Mauritanie et Namibie	24h	Eau de mer	0.2 µm	0.06-1.1%	-	-	-forme du fer -charge particulaire
Zhu et al., 1997	Aérosols collectés en Atlantique	5 min	Solution NaCl à 1M acidifiée pH 1 HCl	0.2 µm	3-13%	0.2-3.3%	5-50%	-charge particulaire -lumière

**Tableau 1.2 : Résumé de l'ensemble de travaux menés sur la dissolution du fer en laboratoire.** (SFe : solubilité du fer, DFe : fer total dissous, DFe(II) : Fe(II) dissous, TFe : fer total « particulaire + dissous »)

## 2.2 Analyse des facteurs d'influence

L'ensemble des études menées sur le sujet, et, plus particulièrement, les expériences de dissolution en laboratoire sous des conditions contrôlées ont permis de mettre en évidence un certain nombre de facteurs qui jouent sur la solubilité et/ou la spéciation redox du fer dissous. Dans cette section, nous allons donc énumérer puis discuter de ces principaux facteurs qui influencent la dissolution des particules et plus particulièrement du fer.

### 2.2.1 La taille des particules

La dissolution des particules est un processus réactionnel de surface qui implique une dépendance à la taille de la surface totale de solide mise en contact avec la phase aqueuse. Toutefois, en terme de solubilité c'est la notion de surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ), liée à la taille des particules, qui importe plutôt que la notion de surface absolue.

La taille des poussières désertiques s'étend sur une large gamme, de moins de  $0,1\mu\text{m}$  à plus de  $50\mu\text{m}$  avec une prédominance des particules entre 1 et  $20\mu\text{m}$  (Gillies et al., 1996). A l'intérieur de cette gamme, on distingue en général deux classes principales : la fraction fine  $<1\mu\text{m}$  et la fraction grossière  $>1\mu\text{m}$ . Les études montrent généralement que la solubilité du fer issu du mode fin est supérieure à celle du mode grossier (Siefert et al., 1999 ; Kasahara et al., 1996 ; Chen et Siefert, 2004 ; Johansen et al., 2000 ; Hand et al., 2004 ; Baker et al., 2006a et 2006b). La principale explication donnée quant à l'effet de la taille est liée à la plus grande surface spécifique des particules plus fines en comparaison des particules grossières. Cependant il faut être prudent quant aux études traitant le sujet, car la différence de solubilité observée entre ces deux classes de tailles peut résulter du fait que l'origine des particules diffère selon la taille. Les particules anthropiques, plus solubles, sont en général caractérisées par un mode fin contrairement aux aérosols terrigènes, moins solubles.

Par exemple, Siefert et al., 1999, observent que sur des aérosols collectés en mer arabique, que le mode fin contribue à apporter environ 80% du fer dissous du fait de sa plus forte solubilité en comparaison du mode grossier. Malheureusement, ces auteurs effectuent une étude d'enrichissement (enrichissement en fer anthropique par rapport au fer d'origine terrigène) sur l'ensemble de particules et non sur chacune des classes de tailles. Il est donc difficile de savoir, si cette différence de solubilité observée entre mode fin et grossier est un effet de taille ou découle plutôt de la forme du fer, éventuellement différente entre chaque classe de taille. Ce facteur d'enrichissement en fer n'est mesuré dans aucun des articles cités en fonction de la classe de taille.

En conclusion, sachant que la surface totale d'une population de petites particules est supérieure à celle d'une population de plus grosses particules pour une masse identique, on s'attend à ce que la solubilité du fer terrigène soit supérieure dans le mode fin, cependant il n'existe pas à ma connaissance d'étude claire démontrant cette hypothèse pour les aérosols terrigènes.

### 2.2.3 La charge particulaire

La charge particulaire, exprimée en  $\text{mg.l}^{-1}$ , définit la concentration massique en particules dans une phase aqueuse. Les charges particulières de pluies terrigènes sont comprises entre 0.1 et 8000  $\text{mg.L}^{-1}$ , avec en majorité des charges entre 5 et 1000  $\text{mg.L}^{-1}$  (Ridame et Guieu, 2002). Certains travaux suggèrent qu'une charge particulaire trop élevée inhibe la solubilité du fer en favorisant la réadsorption à la surface des particules (Chester et al., 1993 ; Zhuang et Duce, 1993 ; Bonnet et Guieu, 2004). Dans l'eau de mer, Bonnet et Guieu (2004) montrent que pour des poussières sahariennes, dans la gamme 0,01 à 10  $\text{mg.l}^{-1}$ , la charge particulaire n'affecte pas de manière significative la solubilité du fer dissous sur 24 heures. Mackie et al. (2005), montrent que dans l'eau acidifiée ( $\text{pH}=2,15$ ) sur une période de 96 heures, la charge particulaire n'influence pas la dissolution lorsqu'elle est inférieure à 20  $\text{mg.l}^{-1}$ , mais au delà de ce seuil, le taux de dissolution diminue lorsque la charge particulaire augmente.

### 2.2.4 Le temps de contact

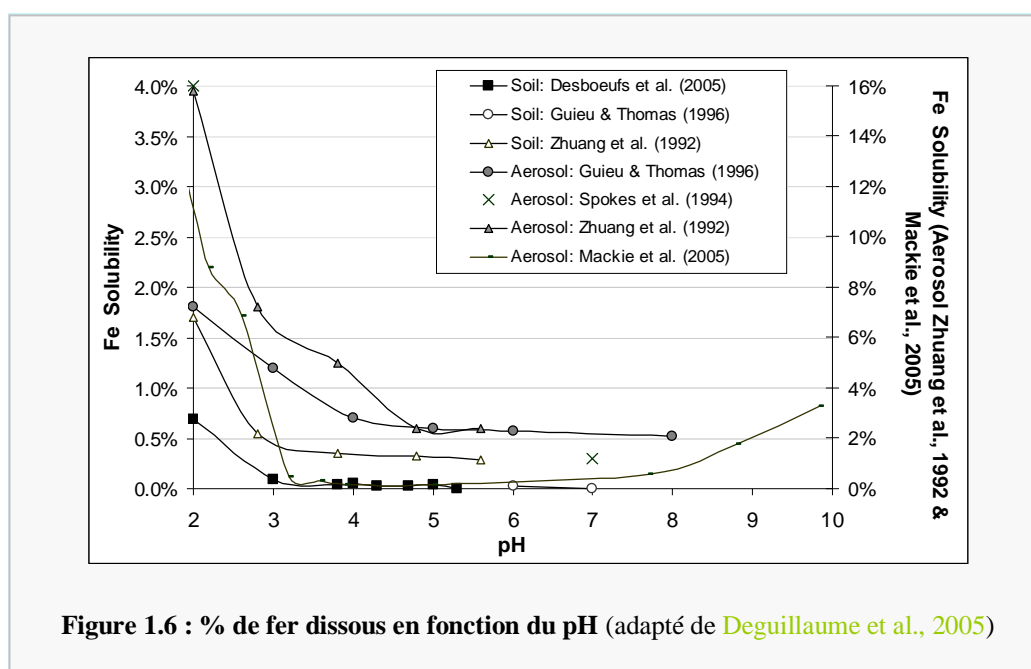
Les études cinétiques montrent que la vitesse de dissolution du fer n'est pas uniforme au cours du temps et la solubilité du fer est fonction de la durée de dissolution (Desboeufs et al., 1999 ; Mackie et al., 2005). En général, cette vitesse est relativement plus rapide lors des premières minutes de contact (20 min.), ceci s'expliquant par la libération du fer amorphe dans un premier temps, puis le fer de réseau plus difficilement labile est extrait secondairement. L'effet du temps de contact peut donc être considérable dans les toutes premières minutes et s'estompent lentement avec le temps. Il est ainsi risqué de comparer des mesures de solubilité effectuées à des temps de contact différents, même si eux-mêmes excèdent plusieurs minutes, dépassant ainsi la période critique du début de dissolution.

Ce paramètre peut aussi s'avérer primordial quand on mesure la solubilité directement dans les pluies. Les particules lessivées par une pluie, resteront peu en contact avec l'eau et contribueront peu à la quantité de fer dissous. Par contre, elles contribueront totalement à la quantité de fer total mesurée dans la pluie.

#### 2.2.1. Le pH

Si on fait le bilan des travaux menés sur l'effet du pH sur la solubilité du fer terrigène, on obtient la [figure 1.6](#). Il apparaît clairement sur cette figure que l'effet du pH suit deux régimes. Pour des pH inférieurs à 4 (en moyenne), la solubilité est fortement dépendante du pH et augmente quand le pH diminue. Puis sous ce seuil de pH, une solubilité quasi-indépendante du pH de l'eau.

Ce comportement est observable aussi bien pour les sols que pour les aérosols. La valeur du seuil de pH oscille d'une expérience à l'autre entre 3 et 4.7. Les conditions opératoires sont très différentes sur les études recensées ici, par exemple [Mackie et al. \(2005\)](#) travaillent sur 120h alors que [Guieu et Thomas \(1996\)](#) sur 15 min. Pourtant, la réponse solubilité/pH est proche, ce ne semble pas être ce point qui expliquerait l'oscillation sur la valeur du seuil.



D'un point de vue géochimique, il faut savoir que la dissolution des minéraux est en général un processus contrôlé par les réactions de surface et non pas par les processus de diffusion des espèces de la solution à la surface du minéral. Les principales réactions de surface sont (i) l'adsorption des réactifs sur des sites de surface du minéral, qui polarise et affaiblit les liaisons métal-oxygène et (ii) le détachement du métal par coupure de la liaison « affaiblie » ([Stumm et Furrer, 1987](#)). Parmi les réactifs, les ions  $H^+$ , en se liant aux groupements hydroxyles présents à la surface des particules, sont très efficaces pour faciliter le détachement de l'ion métallique, on parle alors de « proton-promoted dissolution ». A l'inverse, dans des cas où la solution est à pH élevé, la forme des sites de surface change et ce sont les ions  $OH^-$  qui favorisent la dissolution. Ce type de réaction est également favorisé par d'autres espèces comme certains ligands, comme nous le verrons par la suite.

Dans les pluies, le pH varie entre 3 et 6 avec une valeur médiane de l'ordre de 4,7 (Li et Aneja, 1992). Les pluies terrigènes ont souvent des pH supérieurs à 5,5, du fait de la dissolution des carbonates de calcium (calcite) présents dans les particules (Löye-Pilot et al., 1986 ; Ozsöy et Saydam, 2001).

### 2.2.5 Le rôle des ligands organiques

D'un point de vue général sur la dissolution des minéraux, on sait que les ligands aqueux ont tendance à s'adsorber et à former des complexes avec des acides de Lewis métalliques présents en surface (Al(III) ou Fe(III) par exemple), et à former des complexes avec ces ions en solutions. La formation de complexe en solution tend à augmenter la solubilité thermodynamique mais n'a aucun effet sur la vitesse de dissolution contrairement à la formation de complexe en surface. Les complexes formés en surface fragilisent la liaison métal oxygène et facilitent le détachement des métaux. Les ligands bidentates (= deux sites d'attache pour le ligand), comme les dicarboxylates ou hydrocarboxylates, sont connus pour être de très bons complexants, et forment des liaisons fortes en surface (Stumm, 1987).

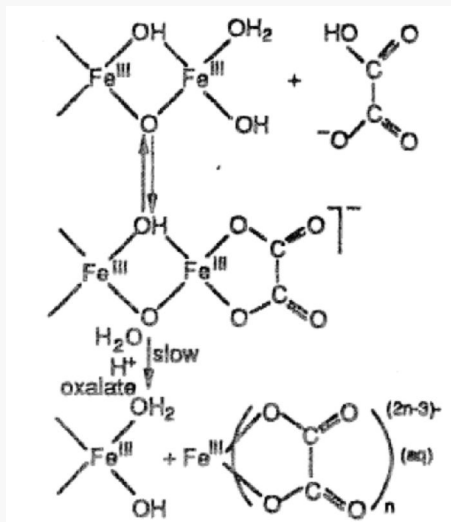
Dans l'atmosphère, les ions oxalate sont les principaux ligands du fer avec des concentrations de l'ordre de celle du fer. Ces espèces secondaires sont formées à partir de composés primaires d'origine anthropique et biogénique (Kawamura and Kaplan, 1987 ; Lefer et al., 1994 ; Warneck et al., 2003) et certains auteurs suggèrent qu'elles peuvent être formées également par des micro-organismes présents dans l'atmosphère et notamment sur les particules d'origine terrigène (Saydam et Senyuva, 2002 ; Griffin et al., 2001).

L'effet du complexant oxalate sur la dissolution de minéraux purs a été largement étudié (Zinder et al., 1986 ; Furrer et Stumm, 1986 ; Sulzberger et al., 1989 ; Dos Santos Alfonso et al., 1990 ; Hering et Stumm, 1990 ; Stumm et Sulzberger, 1992), et pour résumer l'essentiel de ces travaux, j'évoque ici ceux de Furrer et Stumm (1986). Ces auteurs ont proposé un mécanisme de dissolution des (hydr-)oxydes de fer contrôlé par les ligands oxalates en trois étapes (schématisé figure 1.7).

Il a également été démontré que l'oxalate peut entraîner une dissolution réductive, c'est-à-dire qu'après adsorption à la surface, il se produit un échange d'électrons entre l'espèce adsorbée et le fer. Le fer est ainsi libéré dans son état réduit.

En général, quels que soient les minéraux considérés, la formation de complexe en surface favorise la dissolution du fer. On le comprend facilement dans le cas des oxydes et hydroxydes de fer et dans le cas des aluminosilicates (oxydes d'aluminium ou silicium), la

dissolution de la structure même des aluminosilicates entraîne la dissolution du fer piégé dans le réseau cristallin. Or comme la minéralogie des oxydes et la structure de la surface affectent tous deux la vitesse de dissolution (Stumm et Morgan, 1996), l'effet des complexants sur la dissolution du fer dépend du minéral considéré.



**Figure 1.7 : Représentation schématique de la dissolution des (hydr-)oxydes de Fer (III) par formation de complexes en surface de la particule** (adaptée de Sulzberger et al., 1989 ; Hering et Stumm, 1990). Etape 1 : Formation rapide d'un complexe de surface par un mécanisme d'échange de ligands, Etape 2 : Lent détachement du métal central de la surface qui détermine la vitesse, Etape 3 : Régénération rapide de la surface.

En ce qui concerne la spéciation redox du fer dissous, comme cela est décrit en annexe 1, les ligands organiques jouent un rôle clef. Dans l'atmosphère, les complexes oxalo-ferriques favorisent la photoproduction de  $\text{Fe(II)}$  et réduisent la réactivité du  $\text{Fe(III)}$ . Le  $\text{Fe(II)}$  semble également pouvoir être complexé mais pour le moment la nature des ligands impliqués n'est pas vraiment connue, Kieber et al. (2005) suggèrent par exemple que des acides humiques pourraient servir de ligands au  $\text{Fe(II)}$  dans la phase aqueuse atmosphérique.

D'après l'ensemble de ces études on peut penser que la présence de complexant en phase aqueuse favorise la dissolution du fer terrigène et contribue à le maintenir sous sa forme dissoute et à augmenter la part de  $\text{Fe(II)}$  même si pour le moment aucune étude ne quantifie clairement ce lien, notamment dans le cas des oxalates qui sont les principaux ligands du fer en phase aqueuse atmosphérique.

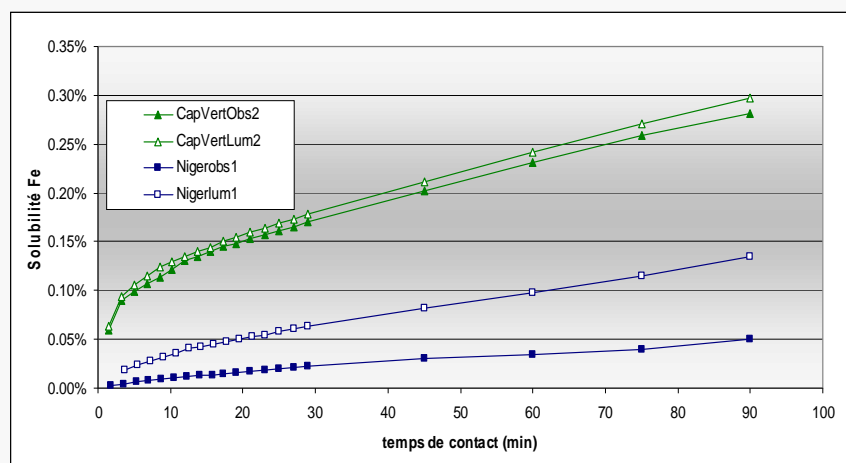
### 2.2.6 L'irradiation

Zhu et al. (1997) ont étudié la solubilité du fer d'aérosols terrigènes collectés en Atlantique Ouest (Barbades), ils ont également déterminé la spéciation redox du fer libéré en solution. Ces auteurs montrent que les filtres d'aérosols prélevés de nuit ou en journée libèrent des quantités de fer comparables, par contre le rapport  $\text{Fe(II)}$  sur  $\text{Fe}_{\text{total}}$  en solution est augmenté pour les échantillons prélevés de jour. De même, Velay (2006) a effectué des expériences de dissolution sur différents sols sources et ne voit aucune différence de solubilité lorsque la phase particulaire a été préalablement irradiée. Par contre, il observe que l'irradiation au cours même des expériences de dissolution peut accroître de manière significative la solubilité du fer. Pour le moment, le ou les phénomènes responsables de cette augmentation ne sont pas formellement identifiés, et deux hypothèses émanent de ces travaux : l'irradiation (i) modifie directement le processus de dissolution et le rend plus efficace et/ou (ii) contribue à réduire le fer au sein même des minéraux, ce qui le rend plus soluble, mais dans ce cas la réaction de réduction serait immédiate et complètement réversible.

Il faut noter, pour terminer sur ce point, que la sensibilité à l'irradiation est fortement dépendante du type de particules étudiées. La figure 1.8 illustre les résultats obtenus par Velay, 2006 et montrent l'effet de l'irradiation sur deux types de particules différentes, issues de loess du Cap-Vert et de sol du Niger (fraction inférieure à  $20\mu\text{m}$ ).

Pour les loess du Cap Vert, l'irradiation n'affecte d'aucune manière la solubilité du fer, par contre, pour le sol du Niger, l'irradiation provoque une forte augmentation, supérieure d'un facteur 3 après 90 min d'irradiation. L'auteur émet l'hypothèse que la forme même du fer au sein de l'aérosol influencerait l'effet de l'irradiation. En conséquence, la composition minéralogique de l'aérosol semblerait jouer un rôle sur l'intensité de l'effet de l'irradiation.





**Figure 1.8 : Solubilité du fer en fonction du temps avec (Lum) ou sans lumière (Obs) et pour un sol du Niger (carré) et des loess du Cap Vert (triangle) (adaptée de Velay, 2006).**

### 2.2.7 Bilan

On voit au final que les conditions de dissolution que ce soit au niveau de la phase aqueuse, ou des conditions de contact phase aqueuse/phase particulaire, sont essentielles pour déterminer la solubilité du fer et sa spéciation redox. Elles peuvent ainsi en partie expliquer l'hétérogénéité des solubilités observées dans la littérature. Toutefois, dans les gammes de pH de travail, les temps de contact et les charges particulières utilisées, il est peu probable que la différence de conditions opératoires puissent expliquer complètement les différences de solubilités observées entre les sols sources et les aérosols transportés.

### 2.3. Transport des particules et solubilité du fer

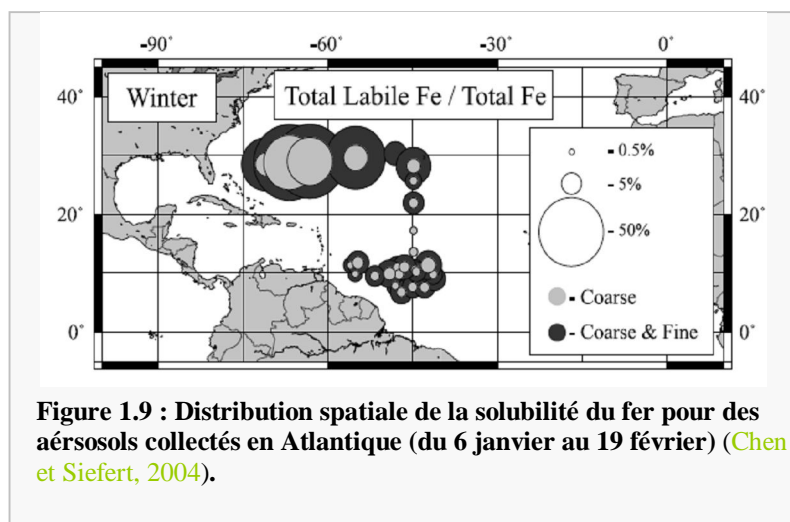
Les fortes solubilités observées dans le cas des aérosols laissent penser que les processus atmosphériques auxquels sont soumises les particules pendant leur voyage dans l'atmosphère contribuent à augmenter de manière significative la part de fer biodisponible. Les processus mis en jeu induisent une modification des caractéristiques physico-chimiques de la particule désertique et cela peut avoir des répercussions sur la composition de la phase aqueuse.

Les processus identifiés pour expliquer la variabilité de la solubilité du fer peuvent être soit des processus chimiques comme (i) le mélange avec des espèces anthropiques (Chen et Siefert, 2004 ; Chuang et al., 2005) (ii) les cycle d'évapo-condensation qui vont altérer la couche de surface (Desboeufs et al., 2001 ; Hand et al., 2004) ; (iii) les réactions

photochimiques en présence de ligands organiques (Zhu et al., 1992 ; Zhuang et al., 1992), soit des processus physiques, comme la sédimentation préférentielle qui modifie la distribution en taille et la charge particulaire dans l'air (Baker et al., 2006b). Comme ces processus atmosphériques induisent des modifications des caractéristiques de la particule, cela peut affecter la solubilité du fer, en général, dans le sens d'une augmentation. Nous allons détailler l'ensemble de ces processus et examiner attentivement quels en sont les impacts sur les propriétés physico-chimiques des particules et donc au final sur la solubilité du fer.

### 2.3.1 Processus Chimiques

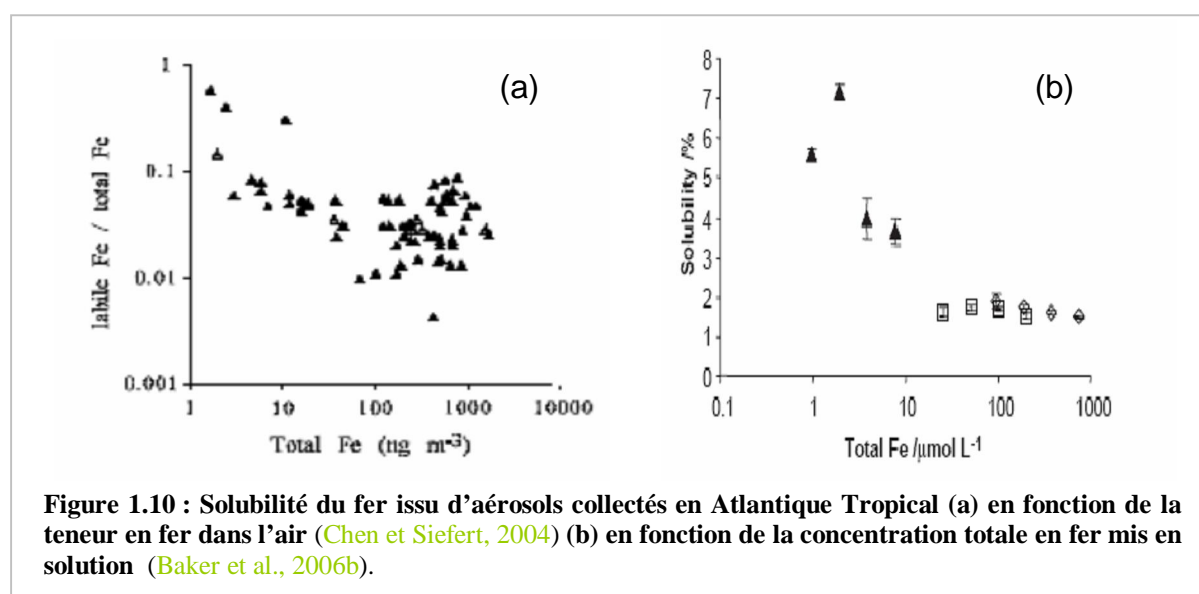
Différentes études portant sur la composition chimique des aérosols menées dans des zones de transport de poussières, pouvant être aussi influencées par des masses d'air anthropiques, mettent en évidence un mélange des particules minérales avec des espèces anthropiques telles que les sulfates, les nitrates, le carbone suie, ou encore les acides organiques (Falkovich et al., 2004 ; Puteau et al., 2004 ; Arimoto et al., 2006 ; Koçak et al., 2007), et aussi avec d'autres types d'aérosols comme les sels de mer (Busek et al., 1999 ; Zhang et al., 2003). Il est généralement suggéré dans la littérature que la présence d'espèces acides à la surface des particules minérales provient soit de l'adsorption de gaz acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) ou de l'oxydation de gaz adsorbés ( $\text{SO}_2$  ou  $\text{NO}_2$ ), soit de la coagulation avec des sels d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) (Dentener et al., 1996 ; Mori et al., 1998).



Il existe un certain nombre de travaux qui essayent de mettre en relation la solubilité du fer et l'état de mélange dans lequel se trouve la particule. Par exemple, on peut revenir sur les travaux de Chen & Siefert (2004) qui effectuent une étude spatio-temporelle de la solubilité du fer en Atlantique Nord. On remarque que la solubilité du fer atteint des valeurs maximales

au niveau de l'Atlantique Ouest, zone potentiellement influencée par des émissions anthropiques d'Amérique du Nord (voir [figure 1.9](#)). Les auteurs suggèrent que les fortes solubilités observées dans cette zone résultent de l'influence anthropique des masses d'air d'Amérique du Nord.

Pour confirmer ces conclusions, les auteurs suivent la solubilité du fer en fonction de la teneur totale en fer particulaire dans leurs échantillons et mettent en évidence de faibles solubilités du fer pour les teneurs élevées en fer ([Figure 1.10](#)). Considérant que les fortes teneurs en fer correspondent à des échantillons à fortes charges en aérosols terrigènes, ils établissent que les fortes solubilités sont associées à la présence de particules carbonées dans les échantillons. Ce même type de raisonnement a été mené par [Baker et al. \(2006b\)](#) ou [Buck et al. \(2006\)](#). Dans leur étude, [Chuang et al. \(2005\)](#) montrent aussi, en s'appuyant sur une corrélation entre fer soluble et carbone élémentaire, que la source significative de fer soluble ne correspond pas à des poussières désertiques, mais à des mélanges de particules carbonées de combustion et de particules terrigènes.

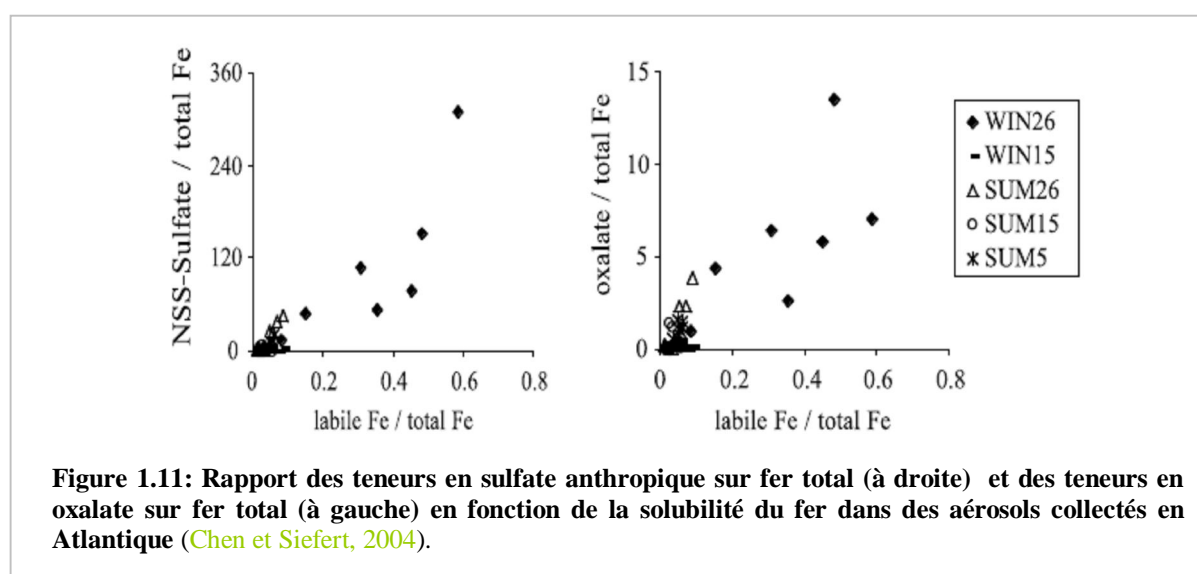


Deux phénomènes peuvent expliquer cette tendance : soit les fortes solubilités sont associées à la présence de fer d'origine anthropique, soit c'est le mélange avec certains composés anthropique qui stimule la solubilité du fer.

On sait en effet que la solubilité du fer issu des particules carbonées est plus importante que celle du fer issu des particules désertiques dans les eaux aqueuses atmosphériques ([Desboeufs et al., 2005](#)) comme dans l'eau de mer ([Bonnet et Guieu, 2004](#)). Le fer en phase carbonée est plutôt sous forme de sels de fer amorphes ou adsorbés en surface alors que dans les particules désertiques, le fer est inclus dans le réseau des aluminosilicates ou sous la forme

d'(hydr)oxydes bien cristallisés. Les liaisons chimiques impliquant le fer sont beaucoup plus faibles dans le cas des structures amorphes et c'est pour cela qu'il se solubilise plus facilement (Chester et al., 1993).

L'autre hypothèse pour expliquer les fortes solubilités du fer en Atlantique ouest, est que le mélange avec les masses d'air continental en provenance d'Amérique du Nord induit un mélange entre particules terrigènes et espèces acides tel que le dioxyde de soufre ou l'acide oxalique. Chen et Siefert (2004) ont rapporté la solubilité du fer en fonction du rapport des teneurs en sulfate/oxalate sur fer (Figure 1.11). On remarque que plus ce rapport est élevé, plus la solubilité du fer est importante.



Cette dernière hypothèse sur le rôle des espèces acides s'appuie, d'une part, sur l'idée que les espèces acides adsorbés sur les particules terrigènes puis libérées en phase aqueuse, diminuent le pH de la goutte et favorisent la dissolution du fer (cf 2.2.1. Rôle du pH). Cet effet d'acidité est d'autant plus marqué que l'acidité apportée est suffisamment élevée pour contrebalancer la capacité de neutralisation des particules minérales due à la calcite (Meskhidze et al., 2003). De plus, ces espèces acides vont augmenter l'hygroscopicité des particules désertiques et favoriser leur incorporation dans les gouttes d'eau atmosphériques (Fan et al., 2004). Une fois les particules incorporées dans un nuage, non précipitant, elles peuvent subir plusieurs cycles d'évapocondensation nuageuse. Ces cycles nuageux favorisent l'acidification des gouttes par phénomène de concentration des espèces acides au moment de l'évaporation et permettent ainsi une libération accrue de fer. Quand la goutte d'évapore, le fer re-précipite sous forme d'hydroxyde amorphe ou de sel, tel le sulfate de fer, facilement solubilisables (Desboeufs et al., 2001). De plus, les cycles d'évapo-condensation contribuent au mélange avec les espèces

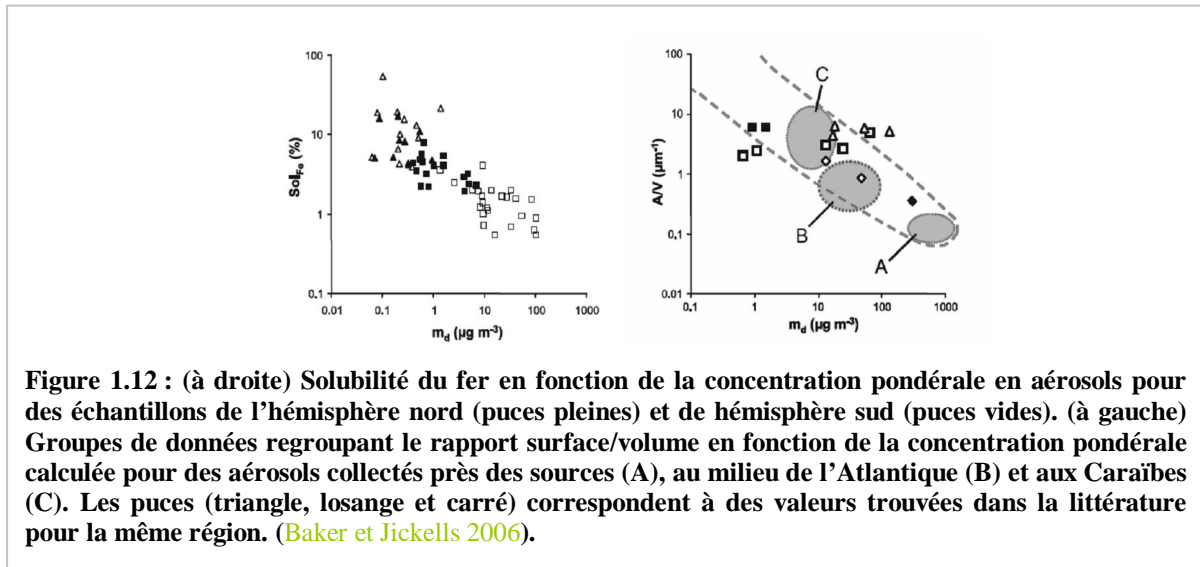
acides gazeuses qui se sont solubilisées dans la goutte au cours de sa durée de vie. Parmi les espèces acides, les nitrates apparaissent ainsi plus efficaces que les sulfates pour augmenter la solubilité du fer, notamment du fait des teneurs de plus en plus élevées en NO<sub>x</sub> (précurseurs des nitrates) par rapport au SO<sub>2</sub> dans le monde (Yang et Gao, 2007). Ceci est à mettre en parallèle des résultats de Fan et al. (2006) qui montrent que le mélange avec les sulfates ne permet pas de rendre compte des fortes solubilités observées en zone de transport dans l'hémisphère nord. Meskhidze et al. (2005), au contraire, considèrent que les fortes teneurs de SO<sub>2</sub> en Asie permettraient de fournir des quantités non négligeables de fer biodisponible en zone Pacifique. D'autre part, la présence de composés organiques solubles à la surface des particules favoriserait aussi la libération du fer en solution par des processus photochimiques de dissolution réductive (cf 2.2.3. Rôle des ligands organiques). D'ailleurs, Saydam et Senyuna (2002) montrent, par des expériences de dissolution sur des sols sahariens libérant des ions oxalates en présence de lumière, que les ions oxalates favorisent la solubilité du Fe(II), au-delà d'un certain seuil d'éclairement. Se basant sur ces observations, Hand et al. (2004) ont essayé d'évaluer la contribution de ces processus chimiques sur les apports atmosphériques de fer soluble et concluent que l'augmentation du fer soluble par les processus photochimiques est du même ordre de grandeur que par l'effet des cycles nuageux.

### *2.3.2 La sédimentation : impact sur les facteurs physiques*

Outre les processus chimiques qui ont lieu au cours du transport des particules, il est connu que les particules sont soumises à un phénomène de sédimentation, qui implique que les concentrations en particules désertiques dans l'air diminuent au fur et à mesure que l'on s'éloigne des zones sources. L'efficacité de cette sédimentation dépend de la taille des particules considérées, on parle alors de sédimentation préférentielle : les particules les plus grosses auront tendance à sédimenter plus rapidement que les particules plus fines. La distribution granulométrique va donc évoluer vers des modes plus fins et cela commence dès le processus d'émission. Or, comme nous l'avons identifié auparavant, la taille des particules pourrait jouer sur la dissolution du fer, et récemment, des études ont tenté de mettre en évidence l'importance de ce facteur.

Baker et Jickells (2006) suggèrent que la solubilité du fer est principalement contrôlée par le rapport surface sur volume de la particule. Cette hypothèse est basée sur les résultats de mesures effectuées en Atlantique. La solubilité du fer est d'une part anticorrélée à la charge particulaire dans l'air (charge estimée à partir des concentrations d'aluminium). La charge

particulaire est d'autre part anticorrelée avec le rapport surface/volume de la particule (calculé comme étant  $3/\text{rayon}$ ) (figure 1.12). Ainsi, Baker et Jickells (2006) concluent que la solubilité du fer est d'autant plus élevée que le rapport surface/volume est grand, ce qui correspond aux plus fines particules. Ils expliquent en effet ces observations par l'effet de la sédimentation préférentielle : la sédimentation entraîne une diminution de la charge particulaire et de la taille des particules, or, c'est la taille des particules qui détermine le rapport surface sur volume, et plus la particule est petite plus ce rapport est élevé.



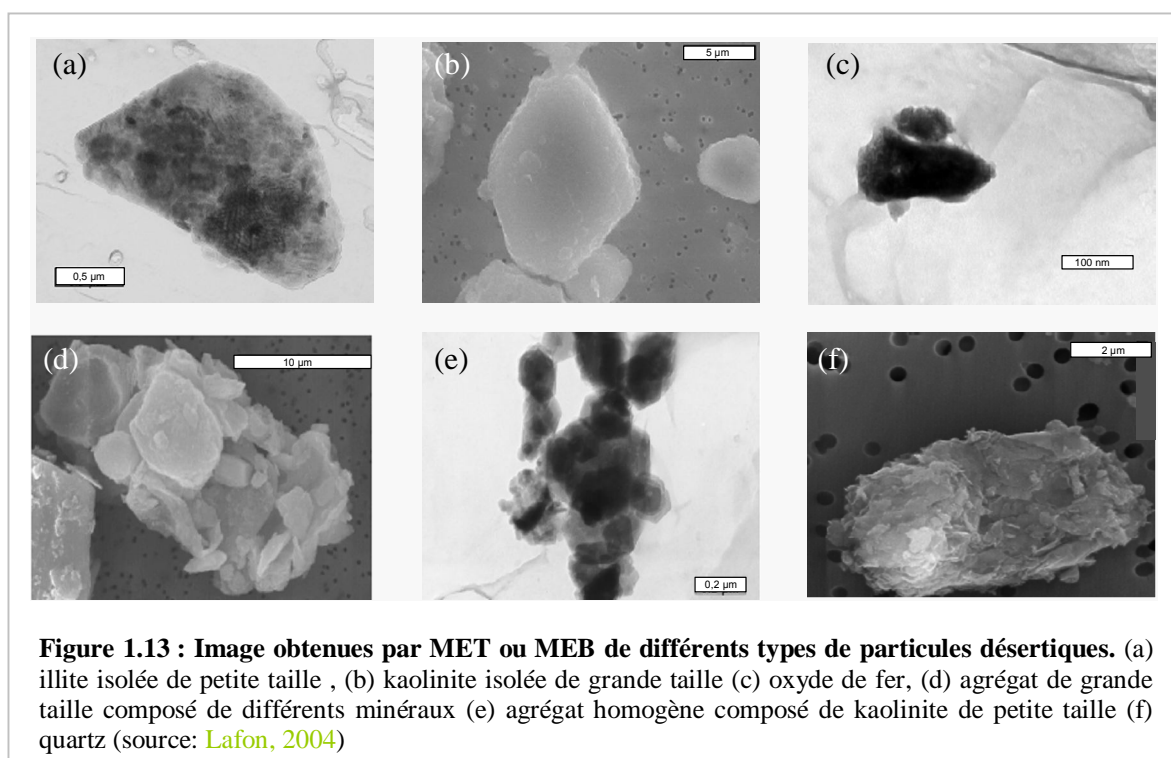
Les conclusions de Baker et Jickells (2006) peuvent être soumises à plusieurs critiques. Leur raisonnement ne prend par exemple absolument pas en compte la chimie de l'aérosol. Or, nous avons vu qu'en zone Atlantique, le mélange peut être un paramètre conditionnant la solubilité, notamment vers les Caraïbes (Chen et Siefert, 2004). De plus, il n'a jamais été mis en évidence, à ma connaissance, qu'il existait une telle différence de solubilité (de 1% à 50%) entre des particules désertiques fines ou grosses. En plus, dans le cas exclusif d'aérosols désertiques, Lafon et al. (2006) a pu mettre en évidence que selon la classe de taille considérée la situation minéralogie du fer peut être différente.

### 3 LA MINÉRALOGIE : UNE AUTRE VOIE D'ETUDE ?

La composition minéralogique est une donnée essentielle pour déterminer l'état du fer dans les particules terrigènes. On peut donc se poser la question du rôle de la minéralogie comme facteur d'influence de la solubilité du fer au cours du transport. Avant de rentrer dans les détails motivant cette question, je vais faire un rapide rappel sur la minéralogie du fer dans les aérosols terrigènes.

### 3.1 Le fer et la composition minéralogique de l'aérosol

Comme le fer est un élément abondant dans la croûte terrestre, on le retrouve en quantité importante dans les aérosols terrigènes. Si on examine la composition chimique élémentaire des aérosols désertiques, on note que le fer représente entre 3 et 6% de la masse totale des aérosols désertiques (Bergametti et al., 1987 et 1992 ; Formenti et al., 2001 et 2003 ; Guieu et al., 2002 ; Alfaro et al., 2003 ; Stuut et al., 2005) et qu'il est le troisième élément le plus abondant après le silicium et l'aluminium. Le fer terrigène fait partie intégrante des différents minéraux qui composent les particules minérales. Ces particules sont généralement de tailles différentes et de formes complexes, sous forme d'agrégats ou de particules isolées comme nous le montrent les analyses individuelles de particules (Reid et al., 2003 ; Ro et al., 2001 ; Falkovich et al., 2001) (exemple : Figure 1.13).



Lorsque l'on examine la composition minéralogique globale (voir tableau 1.3), on note que les principaux minéraux qui composent les aérosols désertiques sont les argiles (illite, kaolinite, smectite et chlorite) et le quartz. D'autres minéraux peuvent être détectés, comme les feldspaths, le gypse, la dolomite, la calcite. Leurs teneurs sont variables mais généralement inférieures à 20%. On retrouve aussi des (hydr-)oxydes de fer qui sont rarement quantifiés mais qui donnent la couleur rougeâtre des aérosols. D'un point de vue qualitatif, la composition des aérosols désertiques est relativement homogène quelle que soit leur origine et



le lieu de récolte. Par contre d'un point de vue quantitatif, on observe que la contribution relative entre les différents minéraux est variable d'une étude à l'autre.

Le fer est présent essentiellement dans les oxydes et hydroxydes de fer, minéraux peu abondants (teneur < 4%) (Torrent et al, 1983). Les plus couramment répandus dans les sols arides sont la goethite ( $\text{FeOOH}$ ) et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Schwertzmann, 1991). Ces minéraux, plus ou moins bien cristallisés, sont soit liés à la surface des aluminosilicates en tant qu'impuretés, soit sous la forme de particules libres isolées des autres minéraux. Dans ces minéraux le fer, appelé fer « libre », représente entre 50 et 70% de la masse totale et est à la base de la structure.

Le fer est aussi présent dans les aluminosilicates (argiles et feldspaths) en tant que substituant (Deer et al., 1961). Dans ce cas, on parle ici de fer « structural ». Parmi les aluminosilicates qui contiennent du fer, on compte les argiles dont l'illite, la kaolinite, les smectites et les feldspaths. Les argiles représentent entre 40 et 70% de la masse des aérosols. L'illite  $((\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$  est le principal constituant de l'aérosol désertique représentant 30 à 60% de la masse totale. Dans l'illite, les teneurs en fer ont été mesurées entre 3 et 7 % (% en masse). La kaolinite  $(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$  est la seconde argile observée dans les aérosols désertiques et ses teneurs peuvent dépasser parfois les 30%. Dans la kaolinite, le fer représente moins de 1% de la masse (Carroll et Starkey, 1971 ; Taylor et al., 2000 ; Mermut et Cano, 2001). Les smectiques, dont la principale est la montmorillonite  $((\text{Na},\text{Ca})_{0,3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O}))$ , peuvent avoir des teneurs en fer élevées (entre 2 et 20%), et sont généralement détectées avec des teneurs inférieures à 10%. Dans les aérosols d'Asie les feldspaths représentent également une importante fraction (20 à 40%) alors que dans les aérosols sahariens, leurs teneurs sont inférieures à 10%. Dans ces minéraux aluminosilicatés, le fer ne représente qu'une faible fraction de la masse (<1%).



Origine collecte	Ill	Ka	Sm	Ch	Fd/Pl	Gy	Qz	Do	Ca	ref
<b>Sahara</b>										
Israël	+++	+			-	-	+	+	+	(1)
Espagne	- / ++	- / +	+		-		+	-	- - / +	(2)
Cap Vert	+++	-		-	-		+		-	(3)
Barbade	++	++	+	+			-			(4)
<b>Chine</b>										
Pacifique Ouest	++	+	-	-	+		+			(5)

**Tableau 1.3 : composition minéralogique d'aérosols désertiques collectés en Atlantique et en Pacifique.**  
 ( - ) < 10% ; ( + ) entre 10 et 30% ; ( ++ ) entre 30 et 50% ; ( +++ ) > 50%. (1) Falkovitsh et al., 2001 (2) Avila et al., 1997 (3) Galccum et Prospero, 1980 (4) Delany et al., 1967 (5) Leinen et al., 1994. Ill = Illite ; Ka = Kaolinite ; Sm = Smectite ; Ch = Chlorite ; Fd/Pl = Feldpath ou/et Plagioclase ; Gy = Gypse ; Qz = Quartz ; Do = Dolomite ; Ca = Calcite.

Il est intéressant de noter que la variabilité de la composition argileuse des aérosols reflète la variabilité des sources. En Afrique du Nord, Caquineau et al. (1998) ont montré que le rapport des teneurs des sols en Illite/Kaolinite diminue d'Est en Ouest et qu'on observe la même tendance dans les aérosols selon leur région d'émission. Avila et al., 1997 montrent que la composition minéralogique d'aérosols collectés en Espagne varie en fonction de l'origine. Ils observent trois tendances dans la composition minéralogique et montrent que chacune de ces tendances correspond à une source bien précise en Afrique du Nord (Sahara Ouest, Algérie Central et la région de l'Atlas). De la même manière, la composition minéralogique des aérosols désertiques collectés dans le Pacifique Nord varie également avec la localisation des sources (Merrill et al., 1994)

Le fer est donc présent dans la plupart des minéraux qui compose l'aérosol désertique. Pour les minéraux les plus abondants comme l'illite et la kaolinite, les teneurs en fer sont faibles, généralement inférieures à 5%. Par contre, le fer est présent en grande quantité (>50%) dans des minéraux comme l'hématite et la goethite qui représente moins de 5% de la masse des aérosols (Game, 1964 ; Lafon et al, 2004). Lafon et al. (2004) ont mesuré le rapport entre fer libre et fer total dans plusieurs types d'aérosols, et ils trouvent que le fer « libre » représente entre 44 et 65% du fer total selon l'origine de la particules. On a donc dans l'aérosol désertique environ autant de fer issu des oxydes et hydroxydes que de fer contenu dans les aluminosilicates. En ce qui concerne l'état redox du fer au sein des particules désertiques, les mesures montrent qu'en général le fer est à l'état oxydé. Par exemple, on peut citer les

mesures effectuées par Ohta et al. (2006) qui montrent que pour les particules, d'origine désertique, de taille inférieure à  $11\mu\text{m}$ , le rapport  $\text{Fe(III)}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est toujours très proche de 1.

### 3.2. Qu'est ce qui motive l'idée d'un effet de la minéralogie sur la dissolution du fer ?

Si on s'intéresse dans un premier temps aux minéraux qui ne contiennent pas de fer dans l'aérosol désertique, celui qui peut le plus jouer sur la dissolution du fer est la calcite. On sait, en effet, que ce minéral, en se dissolvant en phase aqueuse, va libérer des carbonates qui neutralisent les espèces acides en présence dans l'eau (Herut et al., 2001). En cas de forte neutralisation, il est possible que la solubilité du fer en soit affectée. De plus, la présence de carbonate va sans doute limiter les effets de mélange avec des espèces acides sur le pH de la goutte d'eau nuageuse. La minéralogie des poussières peut également s'avérer cruciale lors des mélanges comme le montrent Sullivan et al. (2007) puisque les quantités de sulfate, nitrate et chlorure mélangées avec les particules terrigènes dépend de la composition minéralogique individuelle des particules terrigènes. Le nitrate se trouve plutôt sur les particules riches en calcium alors que le sulfate préfère les particules riches en aluminosilicates.

Maintenant, si on s'intéresse aux minéraux contenant du fer, on sait que la dissolution du fer à partir de structure minérale est conditionnée par le type de liaisons qui le lie dans le minéral (Chester et al., 1993). On sait notamment que le fer lié de façon covalente va être beaucoup moins soluble que le fer adsorbé à la surface des minéraux (Spokes et al., 1994). Plus récemment, Sofikitis (2004) a montré que la solubilité du fer à partir de la goethite ou de l'hématite était 10 à 100 fois inférieure à celle du fer issu de la vermiculite, une argile ferreuse. Ces travaux suggèrent ainsi que la composition minéralogique et plus particulièrement la distribution entre fer libre et fer structural pourrait conditionner la dissolution du fer et donc sa solubilité. Je noterai ici d'ailleurs qu'il est nécessaire d'avoir un peu de recul sur les travaux de modélisation qui cherchent à évaluer la contribution des processus d'acidification sur l'augmentation de la solubilité du fer (Meskhidze et al., 2003 et 2005 ; Fan et al., 2004 ; Yang et Gao, 2007). Ces travaux considèrent en effet que le fer est essentiellement présent dans les poussières désertiques sous forme d'hématite et s'appuie donc sur la réactivité de ce minéral pour modéliser les quantités de fer dissoutes et la spéciation redox du fer dissous. Nous avons vu que le fer est loin de se trouver à 100% sous forme d'hématite dans les aérosols minéraux. Il est donc nécessaire de se poser la question sur les incertitudes liées à cette estimation et aussi de se demander si le choix de l'hématite est le bon.

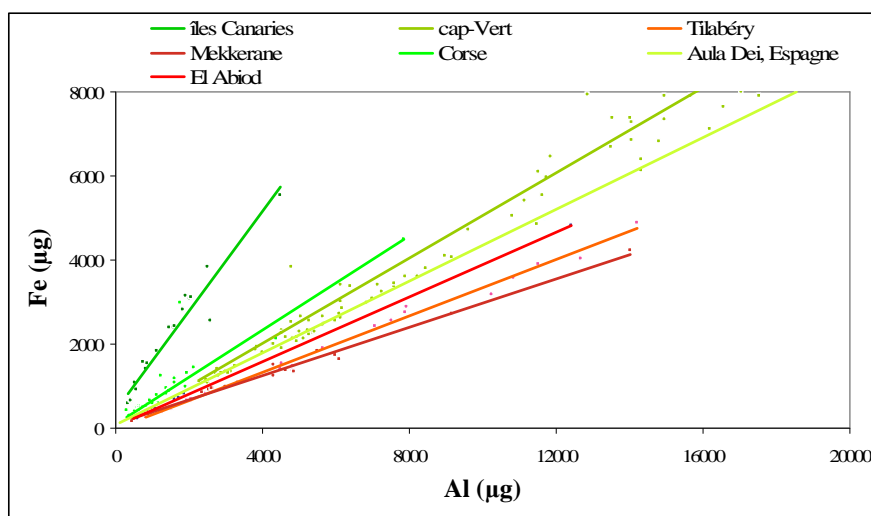
Il est connu, également, que la composition minéralogique d'une masse d'air terrigène évolue au cours de son transport atmosphérique. A l'émission, il y a enrichissement des aérosols produits en argiles par rapport aux sols sources, puisque les argiles constituent le mode fin du sol, à la différence du quartz qui est plus grossier et donc plus difficilement aérosolisable (Caquineau et al., 2002). On observe le même type d'enrichissement au cours du transport dans l'atmosphère. Grâce aux données de Glaccum et Prospero (1980) (tableau 1.4) sur la composition minéralogique de particules collectées en Atlantique et issues du même épisode de poussières, on peut suivre l'évolution de la minéralogie au cours du transport atmosphérique. On constate une diminution de teneurs en quartz (de 20 à 12%) et une augmentation des teneurs en argiles (de 62 à 73%) entre l'île de Sal et la Barbade. Ces auteurs expliquent ce fractionnement minéralogique par le phénomène de sédimentation préférentielle. Les grosses particules, essentiellement composées de quartz sédimentent plus rapidement que les fines particules d'argiles. Comme l'état du fer dans la particule dépend du minéral dans lequel il est piégé, ce fractionnement minéralogique pourrait également influencer la solubilité du fer.

	Ill	Ka	Sm	$\Sigma$ arg	Qz	Fd	ref
<b>Atlantique</b>							
Côte Sénégal	-	-	-	<b>48</b>	15	<b>7</b>	(2)
Ile de Sal	52	6	0	<b>62</b>	20	<b>8</b>	(1)
Barbade	61	7	0	<b>73</b>	12	<b>6</b>	(1)
Miami	61	4	0	<b>70</b>	13	<b>6</b>	(1)

**Tableau 1.4 : Evolution de la composition minéralogique de poussières désertiques collectées dans un même panache à différentes distances de la zone d'émission (Glaccum et Prospero, 1980).**

Un autre point qui met en avant une évolution de la composition minéralogique est l'évolution chimique des aérosols au cours du transport. En examinant les données disponibles au LISA (Bergametti, communication personnelle) et dans la littérature, on voit que le rapport Fe/Al varie entre 0,3 et 0,7 selon le lieu où ont été récoltées les particules (cf figure 1.14) mais que pour des particules de même origine la corrélation Fe/Al est toujours très bonne. Pour les particules collectés en d'Afrique du Nord (Sahel, Tillabery, Egypte) le rapport est proche de 0,4 et varie légèrement selon le lieu. Lorsque les poussières désertiques Africaines sont prélevées dans les zones de dépôt (Espagne, Corse, Iles Canaries ou du Cap-Vert), le rapport

Fe/Al est légèrement plus fort (0.6 en moyenne) que celui trouvé dans les zones sources. On constate ainsi un enrichissement en fer par rapport à l'aluminium.



**Figure 1.14 : Teneurs en fer en fonction des teneurs en aluminium dans des aérosols terrigènes Sahélo-Sahariens recoltés en zone source (en rouge) et en zone de dépôt (en vert).** (source : base de données disponible au LISA)

Ainsi, la composition minéralogique des poussières va être modifiée au cours du transport probablement en faveur d'un enrichissement en aluminosilicates. On peut donc imaginer que ces modifications puissent avoir un effet sur la solubilité du fer.

### 3.3. Les objectifs

L'incertitude liée à la solubilité du fer des aérosols désertiques semble principalement être la conséquence des processus atmosphériques auxquels peuvent être soumis les aérosols au cours de leur transport sur de longues distances. A ce jour, aucun consensus n'existe sur la contribution de chacun de ces processus sur l'évolution de la solubilité du fer. Nous avons mis en évidence un certain nombre de facteurs jouant sur la solubilité du fer et nous avons vu que ces facteurs, qui évoluent au cours du transport, étaient plus ou moins liés avec la composition minéralogique des particules. En général, la plupart des processus atmosphériques, responsables de l'augmentation de la solubilité du fer, vont contribuer à faire évoluer la composition minéralogique des aérosols. Pour le moment, il existe peu de travaux dans la littérature sur l'évolution de la composition même de l'aérosol désertique au cours du transport. En ce qui concerne la spéciation redox du fer, nous avons vu qu'en phase aqueuse, elle dépend principalement de la lumière ; mais pour le moment aucune relation n'a été identifiée avec l'état du fer solide. D'un autre côté, il a été montré que la spéciation redox du

fer pouvait être fortement influencée par la composition chimique de la goutte d'eau et notamment par la présence de complexants organiques tel les oxalates.

Sur ces bases, les questions qui m'ont semblé devoir être résolues dans le cadre de cette thèse sont :

- Quel est le rôle de la minéralogie des aérosols terrigènes sur la solubilité du fer en conditions atmosphériques? Quelle est la contribution entre un éventuel effet de la minéralogie et le rôle des facteurs extérieurs comme les ligands organiques sur la spéciation redox du fer en phase aqueuse atmosphérique ?
- Comment la variabilité et les modifications minéralogiques au cours du transport sont susceptibles d'affecter la solubilité en phase aqueuse atmosphérique ?
- Au final, est-ce que la composition minéralogique n'est pas le facteur clé à paramétrer pour estimer la solubilité du fer et la spéciation redox du fer ?

### 3.4. La stratégie

Afin d'étudier le rôle de la minéralogie sur la solubilité du fer issu de particules désertiques, j'ai choisi, tout d'abord, de tester individuellement la solubilité et la spéciation redox du fer de chaque minéral qui compose l'aérosol désertique. Ces tests serviront de base à la suite des travaux. Par la suite, pour tester la solubilité sur l'ensemble de ces minéraux en condition réaliste, j'ai décidé de travailler sur des aérosols collectés sur le terrain. Dans le contexte biogéochimique, l'évolution de la solubilité du fer au cours du transport est un enjeu important, pour prendre en compte le vieillissement de l'aérosol, ces études seront menées sur des poussières désertiques prélevées près des sources et au cours de leur transport. Le Sahara et sa périphérie étant la principale source d'aérosols terrigènes, la caractérisation près des sources sera effectuée principalement dans le cadre du programme AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine), centré sur le Sahel (Redelsperger et al., 2006a et 2006b). Les expériences seront menées en saison sèche, quand le Sahel est sous le vent des émissions sahariennes, ainsi qu'en période humide, quand s'ajoutent à ces émissions des soulèvements de poussières sahéliennes dus au passage des lignes de grain sur les surfaces cultivées. A cette saison, les aérosols peuvent facilement être modifiés par les processus nuageux. La Guadeloupe constituera l'autre site expérimental pour l'étude du fer après plusieurs jours de transport, puisqu'il a été montré qu'elle reçoit des poussières Sahariennes, principalement en été (Prospero et al., 1981; Moula et al., 2002). Aux Caraïbes, cette période correspond également à la saison des pluies et est donc intéressante pour avoir une idée des

flux de retombées de fer dissous dans cette zone. En effet, parallèlement aux expériences de dissolution effectuées en laboratoire à partir de minéraux purs ou d'aérosols collectés, j'ai également étudié la solubilité ainsi que la spéciation redox du fer dissous dans des pluies récoltées en zones sources et en zones de dépôt.

## **CHAPITRE 2 : PROTOCOLES EXPERIMENTAUX ET** **CAMPAGNES DE MESURES**

Afin de répondre aux objectifs de la problématique de travail exposée à la fin du chapitre précédent, ma stratégie de travail a été de réaliser des mesures de solubilité et de spéciation redox du fer dissous, à la fois :

- dans des pluies « terrigènes » collectées sur le terrain en zone source et en zone de dépôt
- en condition contrôlées via des expériences de dissolution en laboratoire sur des minéraux purs ou des aérosols collectés dans ces mêmes régions.

Dans ce chapitre, qui vise à décrire l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées, nous aborderons, dans une première partie, les techniques de mesure de la spéciation redox du fer dissous et sa solubilité, puis dans un second temps, nous discuterons du choix des sites de mesures et des dispositifs de collecte mis en place.

### **1. METHODES ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX**

En préambule de cette partie décrivant les techniques mises en place sur le terrain et en laboratoire pour mesurer la spéciation redox du fer et sa solubilité, je rappellerai que les concentrations en fer dans l'eau de pluie est de l'ordre du ppb, voir de la dizaine de ppb (Deguillaume et al., 2005). J'ai donc porté tout au long de ce travail de thèse une attention particulière sur la « propreté » de l'environnement de travail et du matériel utilisé, ainsi que sur les conditions d'analyse en vue d'avoir les meilleures limites de détection possibles.

#### **1.1 Protocole de mesure de la spéciation du fer dissous**

La mesure de la spéciation redox du fer, nécessaire à mon étude, avait été mise en place au LISA lors de la thèse d'Alexandra Sofikitis (2004). Toutefois, cette méthode n'avait été optimisée que pour des conditions de laboratoire, c'est-à-dire avec des solutions aqueuses relativement simples, et n'était donc pas adaptée à un travail de terrain sur de vrais échantillons environnementaux. La première étape de ma thèse a, par conséquent, été de reprendre ce protocole pour l'adapter aux mesures de terrain, le valider dans des conditions

environnementales et concevoir un protocole de prélèvement adapté. L'ensemble des travaux investis sur la mise au point de cette méthode a fait l'objet d'une publication dans l'*International Journal of Environmental Analytical Chemistry* (Journet et al., 2007). Cet article est présenté en annexe 2, cependant pour faciliter la lecture du manuscrit, je vous présenterai ici, le principe général de la méthode et les principales conclusions qui ont mené à l'élaboration du protocole de mesure sur le terrain.

### 1.1.1 Principe de la méthode

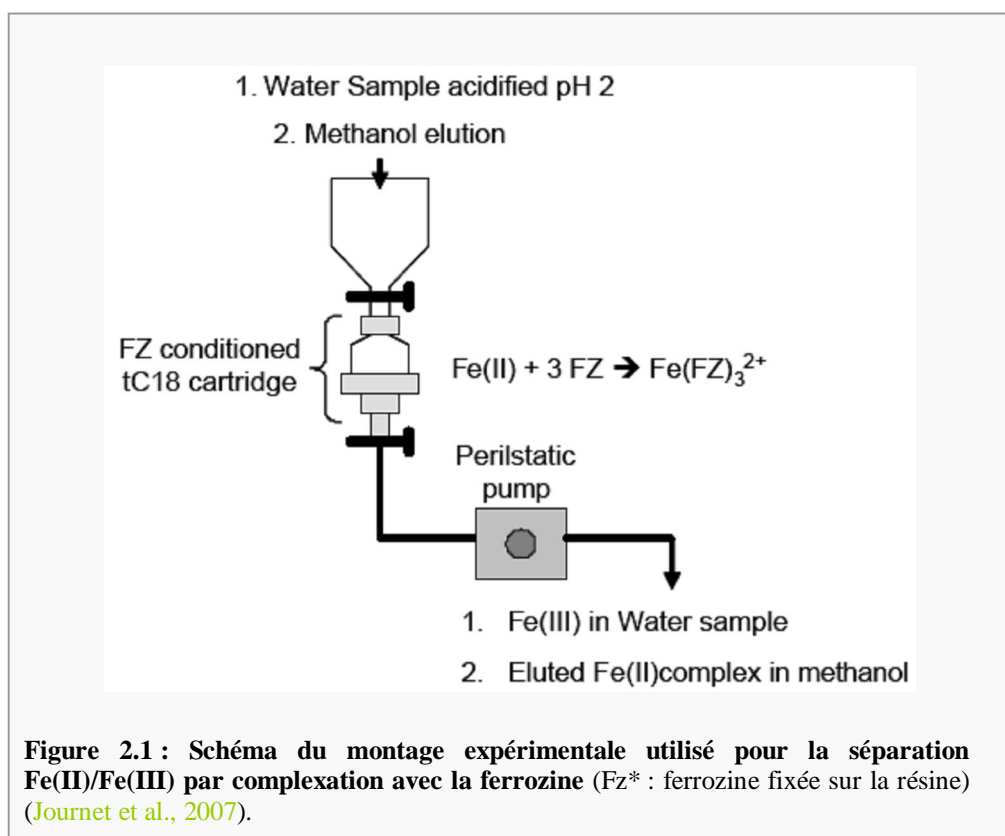
Un des procédés couramment utilisé pour la séparation Fe(II)/Fe(III) dans des milieux aqueux naturels repose, depuis son utilisation par Stookey (1970), sur la formation d'un complexe stable entre le fer bivalent et un ligand spécifique, le PDTs, 3-(2-pyridyl)-5,6,-bis(4-phenylsulfonicacid)-1,2,4-triazine, couramment dénommé ferrozine (Fz). La méthode développée au LISA consiste à fixer cet agent complexant sur une résine (Sep Pak tC18, Waters®) puis de passer l'échantillon aqueux acidifié à pH 2 ( $\text{HNO}_3$ ) à travers celle-ci. Le Fe(II) est alors retenu par réaction de complexation alors que le Fe(III) est récupéré en sortie dans l'échantillon aqueux. L'acidification à pH 2 est nécessaire car pour un pH supérieur, le passage de l'échantillon à travers la résine tend à décrocher la ferrozine et lorsque le pH est inférieur à 2, l'efficacité de complexation du Fe(II) par la ferrozine n'est plus suffisante. Le complexe Fe(II)/Fz est finalement élué avec du méthanol. Ce protocole de séparation est schématisé dans la figure 2.1.

Au final, on obtient donc deux échantillons, l'un dans une matrice eau et l'autre dans une matrice méthanol, correspondant respectivement au Fe(III) et au Fe(II). De l'eau MilliQ acidifiée (pH 2,  $\text{HNO}_3$ ) est ajoutée, dans des proportions 80:20 en eau:méthanol, dans le flacon qui contient le Fe(II). Les analyses du fer dissous, dans chacune de ces matrices, sont finalement réalisées par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GF-SAA) selon les protocoles optimisés de Sokitikis et al. (2004). Les limites de détections obtenues au final sont de  $0,20\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $3,5\text{nM}$ ) pour le Fe(II) et  $0,30\mu\text{g.L}^{-1}$   $5,4\text{nM}$  pour le Fe(III) et la précision de la mesure a été estimée, avec des études de répétabilité, à  $\pm 0,1$  pour le rapport Fe(II)/Fe(III).

Considérant que cette méthode permet d'atteindre des limites de détection et une précision satisfaisantes par rapport aux concentrations en fer mesurées dans les pluies et que le montage expérimental, qu'elle requière, est facilement transportable, nous avons testé son adaptation aux mesures de terrain. Ceci a demandé, dans un premier temps, de vérifier l'efficacité de la



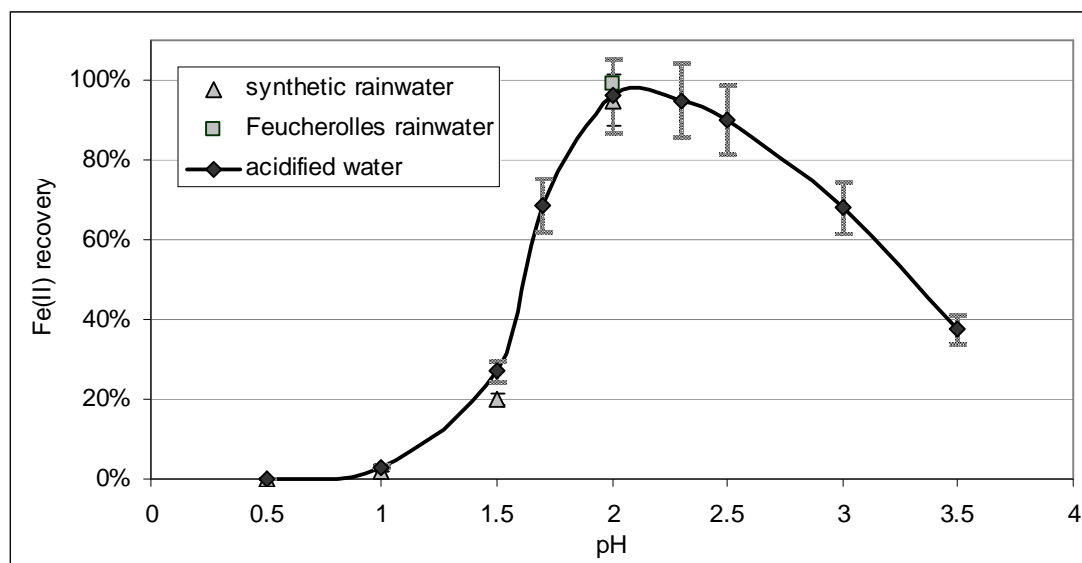
méthode pour des échantillons environnementaux car, jusque là, les tests d'efficacité avaient été uniquement réalisés dans une matrice simple composée d'eau Milli-Q acidifiée. De plus, du fait de l'étape d'acidification à pH 2 de l'échantillon avant séparation sur la résine, la séparation ne peut pas se faire en ligne au cours de la collecte d'une pluie. Ceci impliquait donc qu'il fallait vérifier qu'au cours du protocole de collecte, il n'y ait pas d'évolution de l'état redox dans l'échantillon.



### 1.1.2 Validation du protocole de spéciation à des échantillons environnementaux

Pour vérifier l'efficacité de la méthode de séparation sur des échantillons environnementaux, j'ai réalisé une série de tests de rétention du Fe(II) à différents pH, d'une part, dans une matrice, dite de référence, composée d'eau MilliQ et, d'autre part, dans une matrice qu'on appellera eau de pluies « simulée ». Cette dernière a été obtenue, en laboratoire, après dissolution et filtration d'eau MilliQ mise en contact avec des particules de loess du cap Vert (5mg/L). Le pH est ajusté avec de l'acide nitrique (Normatom<sup>TM</sup> Ultrapur Prolabo<sup>®</sup> à 65%), qui est l'acide utilisé dans le protocole de Sofitikis (2004). Dans chacune des deux matrices, une quantité définie de Fe(II) dissous a été ajoutée juste avant de fixer le pH et la mesure d'efficacité a été déterminée selon le rapport  $\text{Fe(II)}_{\text{mesuré}}/\text{Fe(II)}_{\text{ajouté}}$ . Il apparaît que le

maximum d'efficacité de rétention se trouve entre 2 et 2,3 dans l'eau acidifiée (en accord avec les résultats de Sofikitis, 2004), comme dans l'eau de pluie synthétique (cf figure 2.2). J'ai également réalisé des tests d'efficacité après dopage en Fe(II), à pH 2, pour une eau de pluie naturelle, collectée à Feucherolles, en zone périurbaine de la région parisienne. Dans ce cas, l'efficacité de rétention est similaire à celle trouvée pour une matrice d'eau MilliQ acidifiée (de l'ordre de 99.5%), ce qui confirme une nouvelle fois que le protocole, qui implique une étape d'acidification, est adapté à la mesure d'échantillons environnementaux.



**Figure 2.2 : Efficacité de rétention du Fe(II) par la matrice résine/ferrozine en fonction du pH de l'échantillon (Journet et al., 2007).**

Une deuxième série de tests a été réalisée dans le but de vérifier que le protocole ne génère pas d'erreur systématique de mesure par la présence de Fe(III). En effet, on sait que le Fe(III) peut réagir avec la ferrozine et donc fausser la mesure de Fe(II) (Viollier et al., 2000). De plus, il est possible que la procédure analytique engendre une évolution de l'état redox ce qui pourrait, également, produire un artefact de mesure. En conséquence, j'ai réalisé une série de tests afin d'examiner l'effet potentiel des ions Fe(III) sur la détermination des teneurs en Fe(II). Pour cela, j'ai mesuré les quantités de fer retenues sur la résine à partir d'échantillons d'eau MilliQ acidifiée dopée en Fe(III) à différentes concentrations. Les résultats montrent (cf tableau 2.1), qu'en matrice eau-méthanol, les concentrations en fer sont toujours sous la limite de détection et donc que le Fe(III) n'est ni retenu par la FZ, ni réduit au cours de la procédure. Dans un second temps, l'efficacité de rétention du Fe(II) a été mesurée dans des échantillons avec des rapports Fe(II)/Fe(III) connus, et ces expériences confirment que le Fe(III) n'intervient pas sur la détermination des teneurs en Fe(II) (cf tableau 2.1)

Expérience n°	Fe(II) ajouté	Fe(II) mesuré	Incertitude ±	Fe(III) ajouté	Fe(III) mesuré	Incertitude ±
1	0,0	<LD	0,0	0,0	< LD	0,0
	0,0	< LD	0,0	2,0	2,1	0,1
	0,0	< LD	0,0	5,0	4,9	0,2
	0,0	< LD	0,0	10,0	9,8	0,3
2	5,0	4,9	0,2	0,0	< LD	0,0
	5,0	5,1	0,2	2,0	2,1	0,1
	5,0	5,4	0,3	5,0	4,7	0,2
	5,0	5,3	0,3	10,0	9,1	0,3
3	0,0	< LD	0,0	5,0	4,9	0,2
	2,0	1,9	0,1	5,0	4,9	0,2
	5,0	5,1	0,2	5,0	4,8	0,2
	10,0	10,0	0,6	5,0	5,1	0,2

**Tableau 2.1 : Effet du Fe(III) sur la rétention du Fe(II).** Les mentions ajouté et mesuré donnent respectivement les concentrations en fer (en µg/L) mesurées avant et après passage sur la résine.

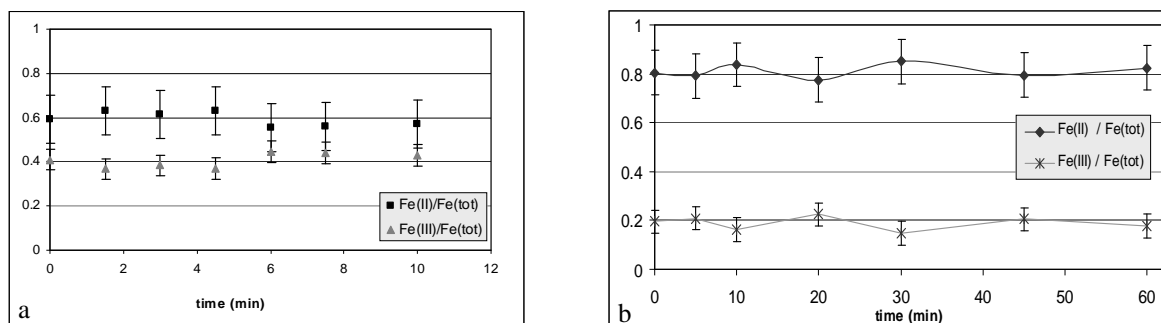
Ayant validé l'adaptation de la séparation sur des échantillons environnementaux, j'ai cherché à mettre au point et à valider un protocole complet, de la collecte à la mesure, pour réaliser des mesures dans de bonnes conditions sur le terrain.

### *1.1.3 Mise en place des techniques de prélèvement de pluie*

Pour les mesures dans les pluies, de fer dissous et de spéciation redox du fer dissous, la qualité de la technique de prélèvement est un enjeu important. La technique doit permettre de collecter des pluies dans des conditions de propreté adaptées à nos mesures. De plus, le passage rapide d'un état redox à un autre du fer dissous dans les pluies exige de la méthode de spéciation redox d'être utilisable directement sur le terrain afin d'effectuer la mesure le plus rapidement possible après le prélèvement.

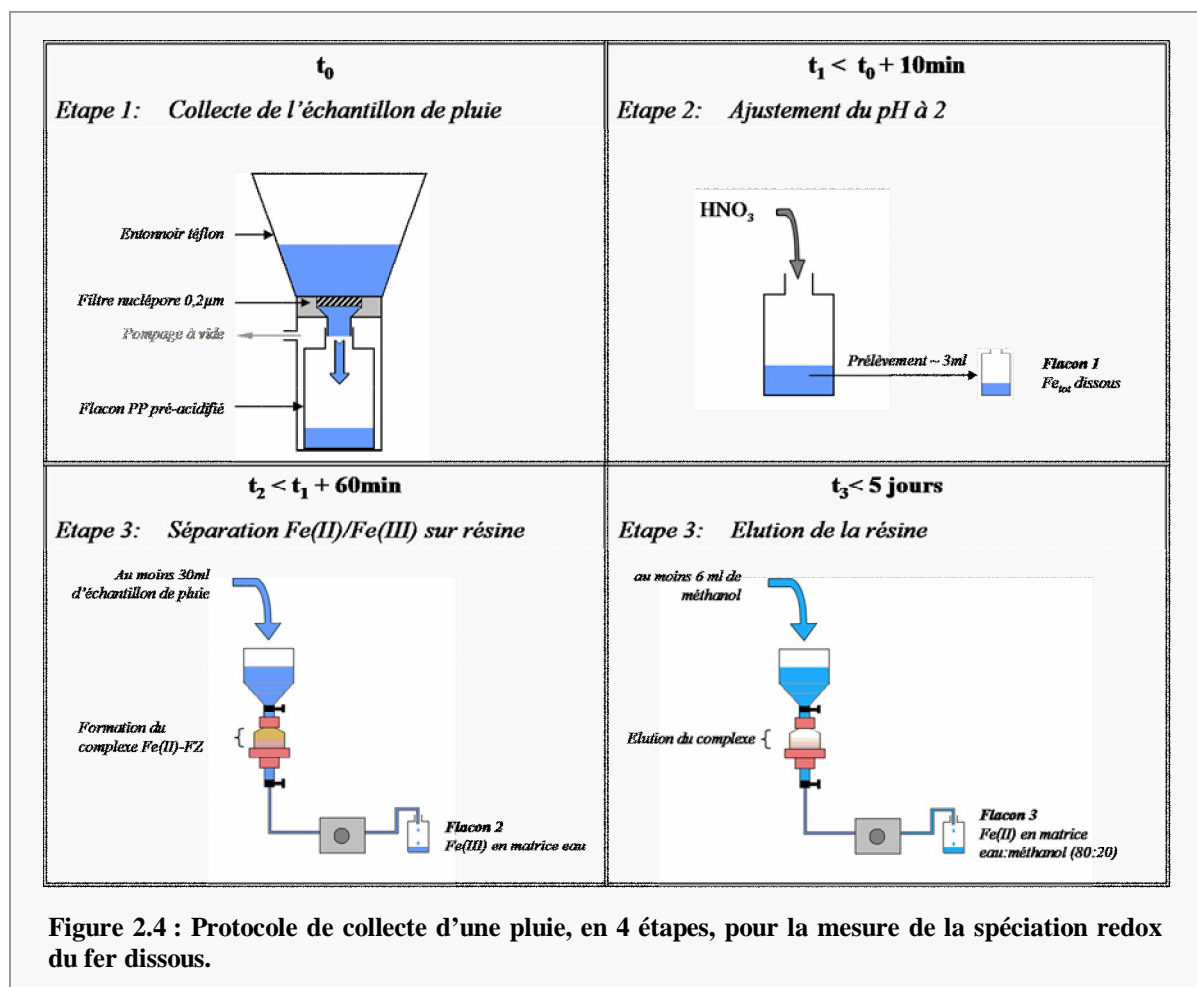
A cause de l'étape obligatoire d'acidification de l'échantillon, il n'est pas possible d'effectuer une mesure en ligne. Cependant, pour limiter les risques d'évolution de l'état redox du fer après la collecte, j'ai mis au point une procédure pour laquelle la spéciation est effectuée quasi-immédiatement après la collecte. L'eau de pluie est récoltée à l'aide d'un collecteur propre qui consiste en un entonnoir en téflon monté sur un système de filtration, permettant d'adapter des filtres de type Nucléopore® de porosité 0,2µm. L'échantillon est filtré en ligne pendant la collecte et le filtrat est récupéré dans un flacon propre en polypropylène pré-acidifié. Chaque flacon contient une quantité d'acide nitrique nécessaire à l'ajustement à pH 2

de 30ml de pluie, quantité minimale exigée par la méthode. Si la quantité de pluie collectée est finalement supérieure à 30ml, le pH devra être ajusté à 2 dans les 10min qui suivent la collecte. Ce délai de 10 min. a été testé en laboratoire afin d'être sûr que sur cette période, la spéciation redox dans l'échantillon ne variait pas (Figure 2.3a).



**Figure 2.3 : Evolution du rapport Fe(II)/Fe(tot) dissous en fonction du temps dans une solution acidifiée à pH 4.5 (a) et à pH 2 (b) (Journet et al., 2007).**

Ce processus de filtration et d'acidification en ligne permet au final de stabiliser le rapport Fe(II)/Fe(III) sur une période d'au moins une heure (Figure 2.3b) et laisse donc une certaine marge de manœuvre pour, d'une part, isoler une petite fraction (3ml au minimum) de l'échantillon en vue des analyses de fer total dissous et, d'autre part, pour effectuer la séparation sur résine. Pour finir, les tests montrent qu'une fois la résine chargée avec les ions Fe(II) de l'échantillon de pluie, on dispose de moins de 5 jours avant la dernière étape d'élution de la résine. Ainsi, selon les cas, cette étape pourra être réalisée une fois de retour au laboratoire. Les échantillons sont, au final, conservés dans des flacons polyéthylène et les filtres sont stockés dans une boîte en polycarbonate, jusqu'à leur rapatriement au laboratoire en vue des analyses. Il faut préciser, pour finir, que pour limiter tout risque de contamination, tout le matériel utilisé (entonnoir, flacon, porte filtre et filtres) nécessite d'être extrêmement propre et doit donc subir le protocole de lavage donné en annexe 3. Le protocole de collecte de pluie complet est résumé en Figure 2.4. Cette technique, intégrant une filtration en ligne, à l'avantage de permettre en même temps de réaliser la mesure de solubilité du fer dans l'échantillon récolté, comme nous allons le voir maintenant.



## 1.2 Protocole de mesure de la solubilité du fer

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la solubilité du fer correspond à la fraction de fer dissous par rapport au fer initialement présent dans l'aérosol, selon la formule suivante:

$$SFe (\%) = 100 * DFe / TFe$$

Avec SFe: solubilité du fer, DFe: concentration en fer dissous dans l'échantillon, et TFe: concentration en fer total dans l'échantillon (dissous + particulaire).

Dans le cas de prélèvement de pluie, cette valeur de solubilité sera facilement définie à partir des mesures de concentration en fer dissous et particulaire dans les échantillons. Il sera à ce moment là, aisé d'obtenir ces valeurs à partir du filtre et du filtrat obtenu lors de la collecte (cf protocole de collecte des pluies [figure 2.4](#)). Les valeurs de solubilité correspondront dans ce cas directement aux conditions de la pluie.

Dans le cas des échantillons étudiés en laboratoire (minéraux purs et filtres d'aérosols de terrain), il a fallu établir un protocole standard afin de déterminer la solubilité dans des conditions identiques pour chaque échantillon de manière à pouvoir ensuite comparer les résultats obtenus entre eux. Je présenterai ici le détail de la mise au point de ce protocole ainsi que les différents tests faits pour le valider.

### *1.2.1. Principe général des expériences*

Les expériences de mesure de la solubilité ont consisté à simuler une pluie terrigène par la mise en contact de la phase solide étudiée avec une phase aqueuse de composition pré-établie, puis de filtrer cette pluie après un temps défini afin de séparer la fraction dissoute de fer de celle restée en phase particulaire.

Cette séparation a toujours été exécutée de la même manière, quel que soit le type d'expérience, par filtration à travers une membrane Nuclépore® en polycarbonate baguée de porosité 0,2µm. Le système de filtration consiste en un entonnoir en téflon sous lequel un réceptacle en polycarbonate (capacité 250mL) ouvert par une grille de filtration est placé. Il est schématisé sur la [figure 2.5](#). Ces filtrateurs ont été spécialement usinés pour ce type d'expériences, le choix des matériaux (polycarbonate) étant faits tels qu'on limite les contaminations en fer et que l'on puisse voir la filtration se faire.

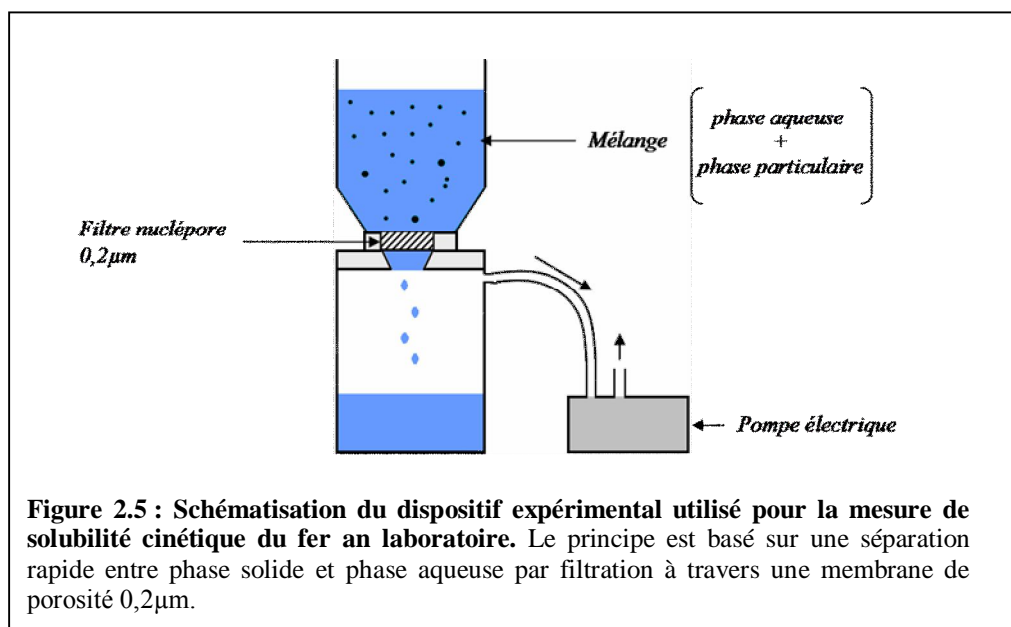
Afin de réduire le temps de filtration et surtout de limiter sa variabilité entre chaque expérience, nous utilisons une pompe électrique qui, dans nos conditions expérimentales, permettait de filtrer 250ml de solution en moins de 3 min.

Selon ce protocole, la première étape de mon travail expérimental en laboratoire a été de définir les conditions de simulation des pluies terrigènes afin d'optimiser les analyses de fer tout en restant dans des conditions réalistes par rapport aux conditions environnementales. Il faut également noter que des mesures de spéciation redox du fer seront faites au cours de ces expériences, il faudra donc considérer les contraintes qu'elles imposent dans le choix du protocole.

Comme le but des expériences réalisées ici était de mettre en avant le rôle de la composition de la phase solide et notamment l'effet potentiel de la minéralogie sur la solubilité du fer et sa spéciation redox une fois dissous, la composition de la pluie simulée devait être relativement simple afin d'éliminer l'influence éventuelle de composés présents en phase aqueuse, par exemple les acides organiques ou la lumière qui, comme nous l'avons vu dans le [chapitre 1](#), n'ont pas toujours le même effet sur la solubilité du fer en fonction de la nature des phases

minérales utilisées. Nous avons donc choisi de travailler avec une eau pure (eau MilliQ) acidifiée avec l'acide nitrique (Normatom<sup>TM</sup> Ultrapur Prolabo<sup>®</sup> à 65%), puisque, cet acide est communément mesuré dans les pluies, notamment en zone de dépôt océanique de pluies terrigènes (Baker et al., 2007 ; Herut et al., 2000). De plus, le protocole d'acidification des flacons en vue de leur conditionnement et analyse validé au laboratoire, se fait avec de l'acide nitrique.

En ce qui concerne le choix des autres conditions opératoires (pH, charge particulaire...), elles sont dépendantes de l'échantillon étudié (poudre de minéraux purs ou filtres), je les détaillerai donc maintenant:

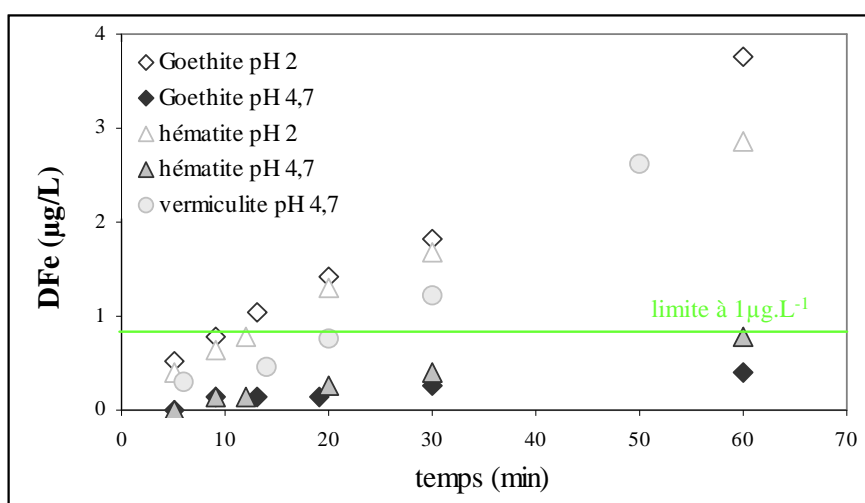


#### a) Protocole n°1: Cas des minéraux purs

Dans le cas d'expérience de dissolution pour des minéraux purs, les échantillons se trouvaient sous la forme de poudre « libre » directement manipulable. Pour ce type de matériaux, la poudre d'échantillon était directement ajoutée à la phase aqueuse acidifiée dans un flacon en polypropylène propre. Comme certains matériaux présentaient des propriétés paramagnétiques, l'utilisation du barreau aimanté pour la mise en suspension des particules n'était pas envisageable, nous avons donc opté pour une agitation manuelle. En fin d'expérience, la solution était filtrée à l'aide des filtrateurs décrits précédemment.

En vue de choisir les conditions d'étude, c'est-à-dire pH de la solution aqueuse, charge particulaire et temps de contact pour ces expériences, je dois m'appuyer sur les contraintes

analytiques des méthodes utilisées pour la mesure du fer dissous. L'analyse du fer dissous est faite par GFSA qui a une limite de détection de l'ordre de  $67\text{ng.L}^{-1}$  ( $1,2\text{nM}$ ). La limite de détection de la méthode de spéciation redox du fer dissous est plus élevée car nous avons vu qu'elle était de  $0,3\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $5,4\text{nM}$ ). Avec cette méthode, il est possible de concentrer 3 fois l'échantillon et donc d'améliorer d'autant la limite de détection qui passe donc à  $0,1\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $1,8\text{nM}$ ). Dans ce cas, il faut que l'échantillon ait une concentration totale en fer 10 fois supérieure à la limite de détection, soit  $1\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$  ( $1,8\text{nM}$ ) au minimum pour bénéficier d'une précision de mesure suffisante.



**Figure 2.6 :** Concentration en fer dissous mesuré en fonction du contact pour la vermiculite, l'hématite et de la goethite à pH 2 et 4,7 d'après les travaux de Sofitikis (2004). La ligne verte indique la concentration minimale nécessaire pour la mesure de Fe(II) dissous.

Ainsi, afin de choisir judicieusement les conditions opératoires spécifiques, je me suis basée sur les études cinétiques réalisées par Sofitikis (2004) sur la solubilité du fer de trois minéraux riches en fer que sont deux (hydr)-oxydes ferriques: la goethite et la magnétite et une argile ferreuse: la vermiculite. Ces travaux ont consisté à mesurer la solubilité du fer à deux pH dans des solutions aqueuses acidifiées avec de l'acide nitrique et pour des charges particulières de  $20\text{ mg.L}^{-1}$  de solution sur une période de temps de 60 minutes (Figure 2.6). Lors de la dissolution de la vermiculite, A. Sofitikis observe qu'à pH 2, les concentrations en fer dissous dépassent tout de suite la limite que nous avons fixée, à  $1\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ , contrairement, à pH 4,7, où la limite n'est dépassée qu'après 20 min de contact entre les deux phases. Par contre, dans le cas de la goethite et de l'hématite, les cas de dépassement du seuil sont beaucoup plus rares et n'existent que pour les dissolutions réalisées à pH 2 après une vingtaine de minutes.



A partir de ces observations, il est évident que si l'on veut mesurer la spéciation redox du fer dissous dans des conditions optimales, il est nécessaire de travailler à un pH très acide. Comme le temps de contact devra être au minimum de 20min et que le temps de vie d'une goutte d'eau a été estimé entre 30min et 3h (Junge, 1964), nous avons fixé le temps de contact à 60min. De plus, afin d'être sûre d'avoir des concentrations en fer détectable sur les différents minéraux testés, j'ai fait le choix de travailler avec une charge particulaire fixée à 40mg.L<sup>-1</sup>. Cette charge bien que deux fois supérieure à celle utilisée par A. Sofikitis reste tout à fait dans la limite de mesures faites sur des pluies terrigènes (Löye-Pilot et al., 2005). Je noterai aussi que, comme il a été vu dans le chapitre 1, bien que des charges particulières élevées soient susceptibles d'inhiber la dissolution des phases solides, il semble que cet effet ne s'observe que sur de longues périodes. De plus, les conditions acides (pH 2) limitent l'effet de réadsorption et de précipitation des oxydes de fer.

pH	Charge particulaire (mg/l)	Temps de contact (min)
2	40	60

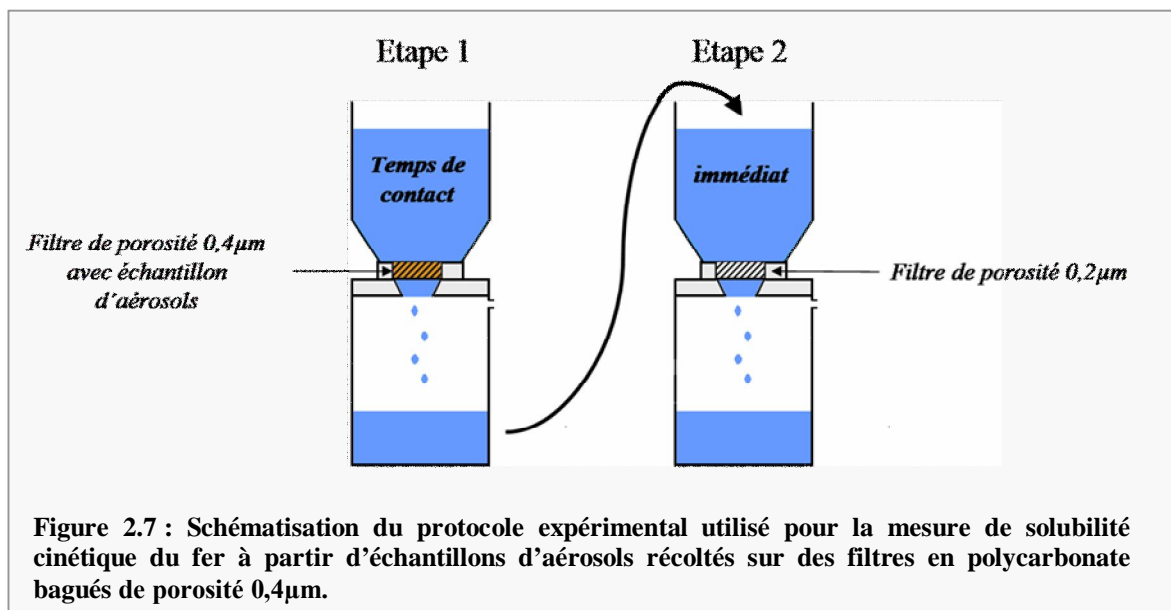
**Tableau 2.2 : Conditions opératoires choisies pour les expériences de dissolution des minéraux purs.**

Il apparaît au final que le protocole opératoire choisi correspond à des conditions extrêmes, notamment en terme de pH. Toutefois, le but premier, ici, n'est pas de reproduire en tout point ce qui se passe dans une goutte d'eau nuageuse, mais vise plutôt à une étude de processus basée sur la comparaison des minéraux pour, au final, comprendre s'il existe un lien entre les paramètres mesurés (solubilité/spéciation) et la composition minéralogique de l'aérosol désertique.

### *b) Protocole n°2: Cas des échantillons d'aérosols*

Comme nous le verrons par la suite, les aérosols ont été prélevés sur le terrain sur des filtres Nucléopore® en polycarbonate bagués de porosité 0.4µm afin de limiter la perte en charge au cours du prélèvement. Dans ce cas, nous ne pouvions pas appliquer le même protocole que celui décrit précédemment car il n'est pas envisageable de décoller l'ensemble de particules impactées sur le filtre sans engendrer une potentielle perte ou contamination. Il est donc nécessaire de travailler directement sur le filtre, sans manipulation préalable. Nous avons donc choisi de mettre directement le filtre sur le filtrateur et de déposer la solution aqueuse dans le haut du filtrateur. Après un certain temps, la solution est aspirée à travers le filtre qui

contient l'échantillon d'aérosols puis récupérée pour être filtrée sur un filtre à  $0,2\mu\text{m}$  (voir figure 2.7).



La masse d'aérosols collectés sur le filtre n'est pas connue pour tous les échantillons. Il ne sera donc pas possible de travailler avec une charge particulaire fixe. J'ai donc choisi de travailler avec un volume de phase aqueuse strictement identique quelque soit la masse d'échantillon sur le filtre. Pour choisir le volume adéquat, je me suis basée sur les données de masse disponible (voir annexe 8 : données concernant les échantillons d'aérosols). Sur l'ensemble de ces données, on remarque que la masse varie en général entre 1,2 et 6 mg. Dans cette gamme de masse, un volume de 100mL permet de travailler dans des conditions de charges particulières représentatives de celles rencontrées dans les pluies, entre environ 5 et  $50\text{mg.L}^{-1}$ . En ce qui concerne le pH, j'ai choisi de travailler à un pH typique des eaux de pluies afin d'être le plus représentatif possible des conditions réelles. D'après les données disponibles dans la littérature sur les pH de pluies en océan ouvert et afin de pouvoir comparer mes données avec d'autres auteurs, j'ai travaillé à pH 4,7 qui est un pH couramment utilisé pour définir la solubilité du fer (Desboeufs et al., 2001 ; Sarthou et al., 2003 ; Baker et al. 2006).

Des tests d'optimisation du temps d'extraction ont été faits au cours du stage de master M2 de Rodolphe Paris (2007) sur des filtres, contenant des aérosols désertiques collectés en avion au cours de la campagne AMMA, et montrent que le temps nécessaire à l'extraction du fer soluble est de 15 min avec 100ml de phase aqueuse. Je me suis appuyée sur ses résultats pour mon protocole en vérifiant sur deux filtres que ce temps suffisait pour tout extraire. Pour ce

faire, j'ai fait une première extraction après 15 min de contact avec 100 mL de pluie simulée puis une seconde dans les mêmes conditions, pour deux filtres de campagne de terrain dont les caractéristiques physico-chimiques sont bien représentatives d'aérosols minéraux. Les résultats montrent que les concentrations dissoutes en fer après la deuxième extraction sont sous la limite de détection, suggérant que le temps de 15 min est suffisant. La solubilité pouvant être toutefois très variable sur les différents filtres étudiés, j'ai voulu vérifier que les extractions étaient bien complètes et j'ai donc décidé de mener sur tous les filtres étudiés une double extraction.

Au final, j'ai choisi de réaliser ces expériences de dissolution dans les conditions opératoires suivantes :

pH	Volume de la solution aqueuse (mL)	Temps de contact (min)	Nombre d'extraction
4,7	100	15	2

**Tableau 2.3 : Conditions opératoires choisies pour les expériences de dissolution des aérosols.**

### *c) Conditionnement et analyse du filtrat*

Après séparation, le filtrat est récupéré et séparé dans différents flacons propres destinés à différentes analyses. Le **tableau 2.4** donne, pour chacune des analyses, les quantités minimales et le conditionnement des échantillons nécessaires. L'acidification des flacons en vue de leur conservation (Boutron, 1990) et de leur analyse (Sofitikis et al., 2004 et Desboeufs et al., 1997) se fait avec de l'acide nitrique (Normatom<sup>TM</sup> Ultrapur à 65% de Prolabo®). L'analyse de la composition anionique et la mesure de pH n'ont pas été faites sur les filtrats dans le cas des expériences sur les phases pures.

Type d'analyse	Quantité minimale (ml)	Conditionnement	Méthode d'analyse
Concentration en fer dissous	5	pH 2	GF-AAS
Composition chimique élémentaire	10	pH 1	ICP-AES
Spéciation redox du fer dissous	60	pH 2 ; obscurité	Journet et al. (2007)
Composition anionique + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10	T < 0°C ; obscurité	CI
pH	4	-	pHmètre

**Tableau 2.4 : Conditionnement et quantité de filtrat nécessaire pour les différentes analyses.**

L'analyse des concentrations en fer dissous, avant et après la séparation des deux états redox du fer, a été réalisée, comme nous l'avons mentionné dans la section précédente, par Spectrométrie d'Absorption Atomique à Four Graphique (GF-AAS) selon les méthodes de Sofitikis et al. (2004). Pour une analyse chimique plus complète de la phase aqueuse, nous avons choisi d'effectuer également une analyse élémentaire cationique par Spectrométrie d'Emission Atomique à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES) avec la méthode de Desboeufs et al., 2003. Cette technique permet d'analyser simultanément une dizaine d'éléments (Na, K, Mg, Ca, Mn, Fe, Cu, Al, Si,...) dans des conditions de sensibilité suffisantes pour des mesures d'échantillons environnementaux. Pour des anions, nous avons choisi la technique de chromatographie ionique qui permet de quantifier les anions majeurs qu'on retrouve en phase aqueuse atmosphérique ( $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , ...). Les caractéristiques des instruments, les méthodes de calibration et les seuils de détection de l'ensemble de ces méthodes analytiques sont donnés en annexe 4.

### 1.2.2. Conditions de propreté

Comme nous l'avons vu, dans les conditions choisies pour réaliser les expériences, les concentrations en fer dissous seront probablement à l'état de trace. La maîtrise de telles concentrations nécessite des conditions de propreté adaptées pour nous affranchir d'éventuels problèmes de contamination.

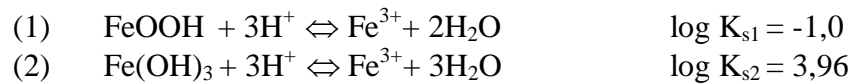
L'environnement de travail et le matériel utilisé, aussi bien lors des manipulations que pour les analyses, doivent donc répondre à des critères très stricts de propreté. Toute la partie expérimentale a donc été menée en salle blanche (classe < 1000) et sous des hottes à flux laminaire (classe <10) par des manipulateurs équipés de combinaison, charlottes, chausson et gant (non poudré) (Boutron et al., 1990). Tout le matériel utilisé a été nettoyé selon le protocole de lavage décrit en annexe 3.

Les filtrateurs dans leur totalité ont été nettoyés une première fois avant chaque série d'expérience selon ce protocole. Ensuite, entre chaque expérience effectuée dans une même journée, les filtrateurs ont simplement été rincés 3 fois à l'eau MilliQ puis 1 fois avec une solution de HCl Suprapur® à 0,2N puis 3 fois à l'eau MilliQ. A la fin de la journée, les filtrateurs étaient immergés jusqu'à la prochaine expérience dans de l'eau MilliQ pour les expériences sur filtres (afin de limiter la contamination en nitrate en vue de l'analyse anionique) et dans une solution de HCl Suprapur® à 0,2N dans le cas des expériences sur les phases pures.

### 1.2.3 Vérification de la qualité expérimentale

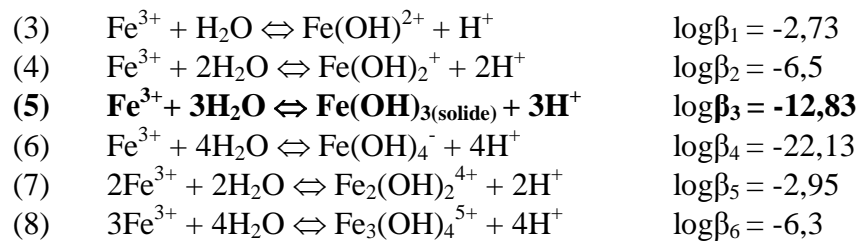
#### a) Seuil de saturation

Comme dans nos expériences de dissolution, nous travaillons en système fermé, il est nécessaire de vérifier que, sous nos conditions expérimentales, le système se trouve hors équilibre thermodynamique de précipitation du fer. En phase aqueuse, les espèces minérales les plus susceptibles de se former pour le fer sont la goethite et la ferrihydrite amorphe (Stumm & Morgan, 1996) selon les réactions respectives:



Cependant comme la réaction de formation de la goethite est très lente à température ambiante (de l'ordre de plusieurs jours ; Flinn, 1984; Faust et Hoigné, 1990), nous pouvons considérer qu'il n'y a pas de formation de goethite.

Afin de vérifier que l'équilibre de précipitation de la ferrihydrite n'est pas atteint dans nos conditions expérimentales, il est essentiel de considérer l'ensemble des réactions de complexation capable de limiter la réaction de précipitation du  $\text{Fe}^{3+}$ . Or, comme notre phase aqueuse est constituée d'eau MilliQ acidifiée ( $\text{HNO}_3$ ) les seules réactions qui peuvent intervenir sont les suivantes :



A partir de l'ensemble de ces réactions, on peut écrire l'équation suivante qui détermine les concentrations totales en Fe(III) et au final estimer la concentration maximale en Fe(III) à ne pas dépasser pour rester sous le seuil de saturation de la ferrihydrite :

$$\begin{aligned} [\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}] &= [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3] + [\text{Fe}(\text{OH})_4^-] + [\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}] + \\ &\quad [\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}] \\ [\text{Fe}^{3+}_{\text{tot}}] &= [\text{Fe}^{3+}] * (1 + \beta_1/[\text{H}^+] + \beta_2/[\text{H}^+]^2 + \beta_3/[\text{H}^+]^3 + \beta_4/[\text{H}^+]^4 + \beta_5[\text{Fe}^{3+}]/[\text{H}^+]^2 + \\ &\quad \beta_6[\text{Fe}^{3+}]^2/[\text{H}^+]^4) \end{aligned}$$

Or  $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{max}} = K_{s2} * [\text{H}^+]^3$ , d'où une concentration totale de Fe(III) à saturation égale à :

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{tot}}_{\text{max}} = K_{s2} * (1 + \beta_1[\text{H}^+]^2 + \beta_2[\text{H}^+] + \beta_3 + \beta_4/[\text{H}^+] + \beta_5[\text{H}^+]^4 K_s + \beta_6[\text{H}^+]^5 K_s^2)$$

à pH 2, l'application numérique donne en concentration maximale égale à 13mM ce qui est bien supérieure à la plus haute des concentrations en fer dissous que nous avons mesuré (1,7µM ou 93 ppb dans le cas de la dissolution de la vermiculite).

Dans le cas des expériences avec les aérosols, les expériences ont été réalisées à pH 4,7. En négligeant dans ces expériences, les anions apportés par la dissolution des aérosols eux-mêmes, et donc que seules les réactions de complexation (3) à (8) interviennent, la concentration maximale en Fe(III) ne doit pas dépasser 72nM. Or, pour ces expériences la concentration la plus forte est de 73nM (4,1µg.L<sup>-1</sup>). De plus, dans ce cas, la présence de composés tel les sulfates ou les oxalates tend à augmenter cette valeur maximum. Enfin, le protocole utilisé, avec un temps de contact assez court, limite encore plus les possibles effets de précipitation du fer en phase solide.

En conséquence, nous pouvons considérer que les quantités de fer dissous mesurées correspondent exclusivement à un processus de dissolution de la phase solide.

#### *b) limite de détection, reproductibilité et incertitude pour la mesure de solubilité*

La limite de détection expérimentale correspond à la valeur minimale mesurable. Elle dépend d'une part de la limite de détection de la technique analytique utilisée pour quantifier le fer dissous, égale à 67ng.L<sup>-1</sup> pour la GFSAAs mais dépend surtout des conditions de propreté du dispositif expérimental.

Afin de vérifier que les conditions de propreté étaient adaptées aux concentrations en fer que nous voulons doser, j'ai mesuré les concentrations en fer obtenues lors d'expériences sans phase solide ou sans filtre, appelée blanc de manipulation. Ce type d'expérience a été réalisé 10 fois et nous donne une limite de détection, définie comme 3 fois l'écart type, de 2.5 nM ou 0.13 µg.L<sup>-1</sup>.

Pour finir, j'ai testé le protocole de filtration pour une étude de reproductibilité expérimentale. Pour cela, plusieurs expériences de dissolution ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales et les concentrations en fer dissous obtenues ont été comparées. Pour ces expériences, nous avons choisi deux minéraux, l'illite API35 et la vermiculite car ce sont les deux phases solides pour lesquelles nous disposons de suffisamment de quantités. Les résultats obtenus montrent que l'écart relatif est assez faible pour les deux séries d'expérience, de l'ordre de 2% dans le cas de la vermiculite et de 12% pour l'illite. Ces résultats montrent

que plus les quantités de fer dissous sont proches de la limite de détection, plus l'incertitude sur la mesure de solubilité, liée à l'ensemble du protocole, sera élevé.

Phase solide	Nombre d'exp.	SFe (%)								Ecart relatif
		1	2	3	4	5	médiane	$\sigma$	Erreur*	
Illite 1 (API35)	4	0,8	0,6	0,7	0,8	-	0,7	0,09	$\pm 0,3$	12%
Vermiculite	5	3,9	3,8	3,7	3,7	3,7	3,7	0,08	$\pm 0,3$	2%

**Tableau 2.5 : résultats des expériences de reproductibilité (SFe(%)) : solubilité (\* erreur égale à 3\*écart type  $\sigma$ )**

### 1.3 Caractérisation de la phase solide

Un pré-requis à mon travail sur la solubilité du fer et de l'influence de la minéralogie est une bonne connaissance physico-chimique des échantillons étudiés. Pour ceci, des analyses ont été menées sur les filtres de terrain et sur les minéraux purs en plus de mon travail propre de laboratoire.

#### 1.3.1 Composition chimique élémentaire

Pour étudier la solubilité du fer, il est nécessaire dans un premier temps de quantifier, de manière précise, la teneur en fer de la phase solide étudiée. Pour cela, il est nécessaire d'utiliser une analyse chimique adaptée aux faibles quantités de matière qui caractérisent les échantillons d'aérosols. Ces analyses ont pu être réalisées au LISA, avec la collaboration de S. Chevaillier, par la méthode de Spectrométrie à Fluorescence X (SFX) (cf annexe 4 pour les paramètres de mesures). La SFX est intéressante d'un point de vue pratique car elle est non destructive et ne nécessite pas de traitement particulier de l'échantillon. Les minéraux purs, sous forme de fines particules, sont introduits tels quels dans l'analyseur et les échantillons d'aérosols peuvent être directement analysés sur leurs supports de collecte (filtres an polycarbonate bagués). De plus, cette technique permet de doser rapidement (entre 5 et 10 min par échantillon) et de manière assez précise (10% d'erreur) la plupart des éléments qui caractérisent les aérosols désertiques à l'exception de éléments légers (ceux de numéro atomique inférieur à celui du sodium). Elle est, de plus, compatible avec les très faibles quantités de matière qui constituent les prélèvements atmosphériques.

En plus de l'information essentielle, qui concerne les teneurs en fer de la phase solide, l'analyse SFX, m'a permis d'avoir la composition chimique élémentaire en autres éléments que sont : Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca et Ti. Ces informations sont intéressantes pour qualifier les

échantillons d'aérosols puisqu'on sait par exemple que l'aluminium, est communément admis comme un traceur de particules d'origine terrigène et le potassium est traceur de feux de biomasse (Cachier et al., 1991). De plus, dans le cas exclusif d'aérosols désertiques, l'analyse élémentaire permet d'avoir quelques indications sur la variabilité de la composition minéralogique, certains minéraux étant composés par des éléments spécifiques. Par exemple, la teneur en calcium est un indicateur de la présence de minéraux riches en calcium tel le calcite ou le gypse et le rapport Si/Al un indicateur des teneurs relative en quartz et en argiles. Cependant, même si ces informations sont susceptibles de mettre en avant des variabilités de la composition minéralogique de l'aérosol désertique, j'ai préféré réaliser des analyses complémentaires plus spécifiques à ce paramètre qui est un point central de mes travaux de thèse.

### *1.3.2 Composition minéralogique*

La composition minéralogique de nos échantillons d'aérosols a été obtenue par diffraction de rayons X, qui est la méthode la plus utilisée pour l'identification et la caractérisation cristallographique des minéraux cristallins pour les échantillons de sols et de sédiments. Cette analyse a été effectuée à l'IRD de Bondy par Sandrine Caquineau suivant une méthode qu'elle a adaptée aux filtres d'aérosols (Caquineau et al., 1997). Toutefois, à cause des difficultés d'application aux échantillons d'aérosols atmosphériques, engendrées par le support de collecte et les faibles quantités disponibles (en général < 10mg), ces analyses sont semi-quantitatives. Ceci signifie que nous n'aurons pas le % massique de chacun des minéraux détectés dans les aérosols, mais simplement une information sur l'importance relative de chacun d'eux dans les différents échantillons. En ce qui concerne, l'analyse des filtres d'aérosols, du fait de la lourdeur de la technique, j'ai dû faire un choix dans ceux à analyser. Pour les minéraux purs, les analyses nous ont servi à estimer leur pureté.

Le fer peut être sous deux formes dans les aérosols terrigènes, soit sous forme de fer libre, c'est à dire en tant qu'(hydr-)oxydes ferrique, soit sous forme de fer « structural », c'est-à-dire piégé dans les réseaux cristallins des minéraux aluminosilicatés (argiles et feldspaths). Nous avons vu dans le chapitre 1 que les (hydr-)oxydes de fer représentaient une faible part dans la composition minéralogique des aérosols, et sont du coup difficilement détectables par DRX. Afin d'avoir une quantification de la part relative de chaque « type » de fer dans des échantillons d'aérosols désertiques collectés sur filtre, j'ai utilisé la méthode dite du « CBD »



(Citrates, Bicarbonate, Dithionite) sur l'ensemble des filtres étudiés selon le protocole de Lafon et al., 2004 décrit dans l'annexe 5.

## 2 PRESENTATION DES CAMPAGNES DE TERRAIN

Dans la suite de ce chapitre, je ferai un rappel des motivations qui nous ont fait choisir les zones d'étude et je détaillerai les conditions d'échantillonnage pour chacune de ces zones d'étude.

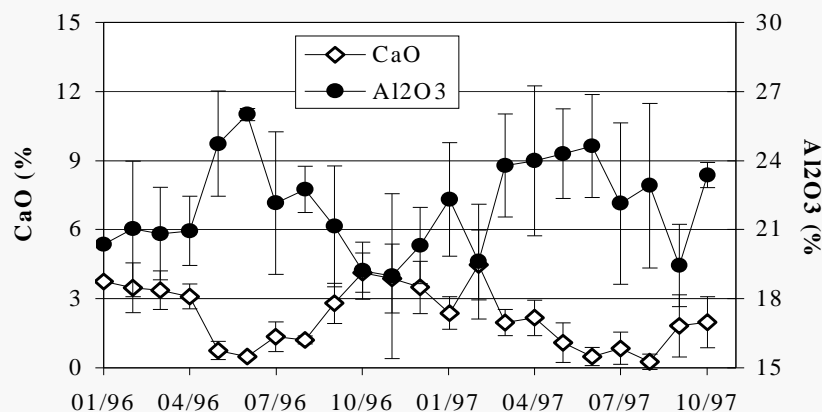
### 2.1 Choix des sites d'étude

Le Sahara et sa périphérie étant la principale source d'aérosols terrigènes au niveau mondial, la caractérisation près des sources a été effectuée principalement dans le cadre du programme AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine), centré sur le Sahel. Les expériences ont été menées au Niger dans la bande sahélienne en saison sèche (Janvier-Février 2006) et en début de saison de moussons (juin-Juillet 2006). Une augmentation continue du contenu en poussières en zone sahélienne a été observée au cours des périodes de sécheresse qui se sont succédées des années 70 à 80 (N'Tchayi et al., 1994). De la même façon, les concentrations en aérosols désertiques transportés sur l'Océan Atlantique et observées à La Barbade entre les années 60 et 80 ont augmenté d'environ un facteur 4 (Prospero and Nees, 1986). De la coïncidence de ces deux augmentations, Nicholson et al. (2000) concluent que le Sahel constituerait actuellement la principale source de poussière à l'échelle globale. Les poussières dans cette région connaissent un cycle saisonnier facilement identifiable si on observe la variabilité de la teneur relative en calcium, bon indicateur de changement de composition (Figure 2.8) (Banizoumbou, Niger, Rajot and Valentin, 2001) qui est significativement plus faible en saison des pluies que pendant la saison sèche (Figure 2.8). Ceci est lié aux conditions météorologiques prévalant dans cette région:

- en hiver, l'Harmattan fait que le Sahel est sous le vent des émissions sahariennes ayant lieu plus à l'Est (Tchad). Cette période correspond également à la saison sèche, période des feux de biomasse. La charge en aérosols est donc constituée soit de particules minérales d'origine éolienne, soit de particules carbonées issues de la combustion de la biomasse, soit d'un mélange de ces deux espèces (Pandithurai et al., 2001).

- à l'inverse, en été, du fait des précipitations liées à la mousson, les aérosols transportés depuis des sources distantes sont abattus et les émissions locales d'aérosols terrigènes sont inhibés par une couverture végétale suffisante. Toutefois, en tout début de période de

mousson (mai-juin), lorsque le couvert végétal n'a pas encore poussé, les évènements convectifs entraînent une forte érosion locale se traduisant par une période de production importante d'aérosols minéraux.



**Figure 2.8 :** Teneurs relatives en CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> des poussières en suspension dans l'atmosphère sahélienne (Banizoumbou, Niger) (érosion locale non prise en compte) durant deux cycles saisonniers (source: Rajot & Valentin, 2001).

Au vu de ces critères, il est donc particulièrement intéressant de travailler sur les aérosols sahéliens en vue d'estimer la solubilité et la spéciation redox du fer atmosphérique dans ces régions océaniques. Cependant, afin d'avoir une vision plus globale de la minéralogie des sources sahélo-sahariennes, j'ai voulu également travaillé sur d'autres régions productrices connues. Je me suis donc procurée des filtres d'aérosols sahariens prélevés lors de la campagne allemande SAMUM (Saharan dust Mineral Experience) qui a eu lieu au Maroc en mai 2006 en parallèle d'AMMA. Cette région est soumise à des phénomènes de courant de densité liés à la présence de la chaîne de l'Atlas qui entraînent de forts soulèvements locaux de poussières au printemps (Knippert et al., 2006).

En ce qui concerne le transport, les études sont menées des deux cotés de l'Atlantique tropical. Près des côtes Africaines, des prélèvements ont été effectués en saison sèche au Sénégal qui est également sous le vent de l'harmattan. Cette région présente donc l'intérêt d'être située en zone de transport d'aérosols sahélo-sahariens produits plus à l'est à cette période. De l'autre côté de l'océan, des mesures ont été effectuées lors de la campagne PCTAS (Petit Cal : Terre/Aérosols/Soleil) en Guadeloupe (Mai-Aout 2005), qui est située dans une région de l'Atlantique régulièrement soumise à des apports d'aérosols terrigènes en provenance d'Afrique du Nord. L'étude de la variabilité du transport des aérosols Sahariens

au dessus de l'Atlantique montre que les Caraïbes sont soumises à de tels évènements essentiellement au printemps et en été (Prospero et al., 1981; Moula et al., 2002). Cette période correspond également à la saison des pluies, et est donc intéressante pour avoir aussi une idée des flux de retombées de fer dissous dans cette zone.

## 2.1 La campagne AMMA

Le projet international AMMA (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine) vise à étudier les variations de la Mousson d'Afrique de l'Ouest (MAO) qui contrôle le climat dans la région du Sahel et les impacts de cette variation sur l'agriculture, les ressources en eau et la santé (Redelsperger et al., 2006a et 2006b). Le projet a mobilisé plus de soixante laboratoires européens, africains et américains autour des thèmes suivants : Dynamique de la mousson, cycle continental de l'eau, aérosols, chimie atmosphérique, alimentation, ressources en eau et santé.

Je ne détaillerai pas ici tous les développements instrumentaux mis en place pour le projet AMMA sur l'Afrique de l'Ouest par le LISA ou par d'autres laboratoires impliqués, mais je me focaliserai exclusivement sur la partie expérimentale des campagnes de terrain concernant mes objectifs. Nous verrons toutefois dans la suite de ce travail qu'un tel développement a permis de m'aider dans le choix des échantillons à traiter et d'enrichir fortement l'interprétation de mes résultats. Pour ma part, j'ai participé aux campagnes de mesures intensives réalisées en 2006 sur le site de Banizoumbou (Niger) géré par le LISA et l'IRD de Niamey aussi bien en saison sèche qu'en période de mousson. J'ai également collaboré avec le laboratoire ELICO qui avait un programme de prélèvement sur la station de M'Bour au Sénégal.

### 2.2.1. Sites de mesures et périodes d'observation

Le super-site de Banizoumbou au Niger a été conçu et réalisé par le LISA et l'IRD de Niamey. Il était établi à proximité de Banizoumbou, un village situé à 50 km à l'Est de Niamey (13.31°N, 2.66°E). Etant donné que les études menées sur l'érosion éolienne (Rajot, 2001 ; Biielders et al., 2002) montrent que les flux d'érosion locale sont quasi exclusivement liés aux parcelles cultivées, les soulèvements étant négligeables sur les parcelles en jachère, les instruments de mesure ont été implantés au centre d'un champ de mil.

La station de mesure au Sénégal était située à 80km au sud de Dakar dans la ville de M'Bour (14.35°N, 16.95°W) sur les côtes de l'océan Atlantique (voir figure 2.9).



**Figure 2.9 : Situation géographique de deux des sites de mesure (M’Bour et Banizoumbou) mis en place dans le cadre de la campagne AMMA en 2006.**

Comme nous l'avons vu, du fait de la forte variabilité saisonnière des teneurs atmosphériques en aérosols désertiques dans la bande sahélienne de l'Afrique de l'Ouest, il était intéressant de travailler en saison sèche et en début de saison des pluies.

La première campagne de mesures, appelée SOP 0, a été effectuée en pleine saison sèche, entre le 18 janvier et le 17 février 2006. Pour cette campagne, les deux stations de mesure du Niger et du Sénégal ont fonctionné en parallèle. Elles étaient situées sur un axe de transport d'aérosols terrigènes émis en Afrique du Nord. L'objectif était, dans le cadre de ma thèse, de prélever des aérosols désertiques à différents stades de leur transport vers l'Atlantique afin d'évaluer l'impact du transport continental sur la solubilité du fer et sa spéciation redox une fois dissous.

La seconde campagne, SOP1-2, a été réalisée entre le 1 juin et le 17 juillet 2006, c'est-à-dire en début de saison des pluies. Pendant cette période précise de l'année, nous avons vu que la région du Niger connaît des événements convectifs intenses, capables de soulever d'importante quantité de poussière et de constituer ainsi une source potentiellement

importante d'aérosols désertiques. Pour cette campagne, j'ai donc effectué d'une part des prélèvements d'aérosols afin d'étudier la solubilité du fer sur des aérosols fraîchement émis et j'ai également réalisé des mesures directement dans les pluies.

### *2.2.2 Instrumentation et échantillonnages*

#### *Condition de préparation du matériel*

Une condition nécessaire pour la bonne réalisation des mesures est la propreté. Les échantillons doivent être récoltés sur des systèmes propres et manipulés avec précautions pour minimiser les risques de perte ou de contamination notamment au cours de leur stockage et transport. Pour cela, une étape importante était de préparer l'ensemble du dispositif nécessaire aux prélèvements et aux conditionnements des échantillons.

Tous les systèmes de prélèvement, c'est-à-dire les têtes de prélèvement destinées à porter les filtres pour la collecte d'aérosols ainsi que les entonnoirs, filtrateurs et flacons pour les pluies, ont été nettoyés d'après le protocole de lavage décrit en annexe 3. Le matériel a été ensuite emballé dans des sacs en plastique propre et hermétique jusqu'à leur installation sur le terrain.

Pour le prélèvement d'aérosols et de pluies, prévu lors des campagnes de mesures, au total plus de 600 filtres en polycarbonate ont été montés sur des systèmes bagués. Ce système de bague permet de maintenir et de manipuler facilement l'échantillon. Les filtres bagués étaient conservés, avant et après le prélèvement, individuellement dans des boîtes en polycarbonate puis stockés dans des compartiments opaques et hermétiques. Cette étape de préparation des filtres a été entièrement effectuée en salle blanche avec du matériel propre.

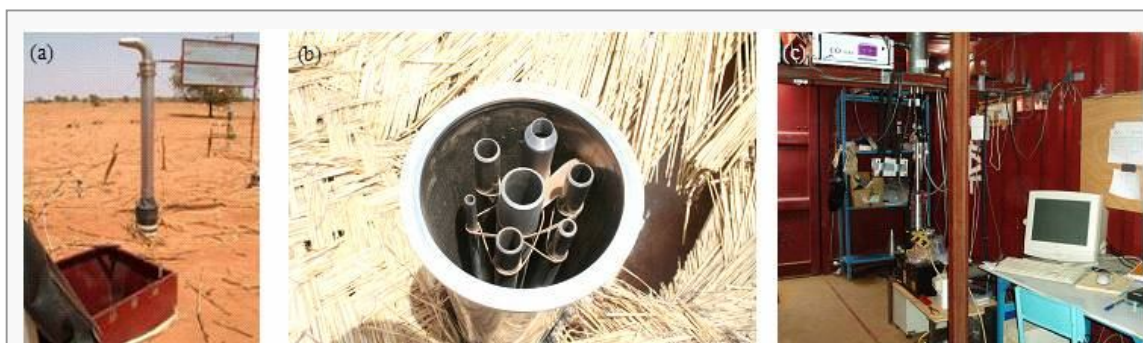
#### *Cas des aérosols:*

Selon les protocoles définis précédemment, nous avons besoin pour faire notre étude de la solubilité et la spéciation, à la fois de filtres pour les manipulations en laboratoires et de filtres pour l'analyse chimique et de la composition minéralogique. Il est préférable, en effet, que l'échantillon destiné aux expériences de dissolution en laboratoire ait été manipulé le moins possible après la collecte et qu'il contienne une masse suffisante pour satisfaire la limite de détection du protocole opératoire. J'ai donc choisi de travailler sur des filtres entiers n'ayant subi aucune mesure au préalable. Dans ce cas, il est donc essentiel de disposer d'au moins un échantillon équivalent, prélevé en parallèle, afin de déterminer ses propriétés chimiques et minéralogiques. Cet échantillon pourra être divisé en plusieurs parties et subir ainsi plusieurs analyses.

Sur les deux sites de mesure, un protocole multi-analytique utilisant un préleveur isocinétique (PIP) mis au point au LISA (Alfaro et al., 2003) a donc été imaginé pour mesurer simultanément les propriétés de l'aérosol sec et du fer qu'il contient. Le principe de ce préleveur est de collecter les aérosols par aspiration à un débit supérieur à la somme des débits utilisés pour les multiples prélèvements faits de manière simultanée. Ces préleveurs sont des tubes en inox de 2m de hauteur équipés d'une girouette pour les orienter face au vent (voir figure 2.10a) de façon à optimiser la collecte de particules. Divers appareillages peuvent être connectés simultanément en sortie du PIP, notamment un compteur optique (GRIMM) pour avoir la distribution granulométrique en nombre (de 0.3  $\mu\text{m}$  à 20  $\mu\text{m}$ ), un TEOM permettant d'accéder à la charge massique de particules dans l'air et un panel de filtres qui seront utilisés pour avoir une vision la plus exhaustive possible des propriétés physico-chimiques de l'aérosol, dont la composition chimique et minéralogique, la forme, la fraction soluble, ainsi que la spéciation chimique et minéralogique du fer.

#### *Le site de Banizoumbou :*

Les PIP utilisés au Niger présentent un diamètre de coupure pour les aérosols de 40  $\mu\text{m}$  pour 7 points de piquage (Figure 2.10b).



**Figure 2.10 : Système de prélèvement utilisé à la station de Banizoumbou au Niger pour les campagnes de mesures intensives d'AMMA. (a) Préleveur Isocinétique de Particules (PIP) (b) vue intérieure du PIP avec une division en 7 voies d'échantillonnage (c) instruments connectés au PIP.**

L'utilisation des PIP permettait de répondre à mes objectifs mais également aux besoins des autres objectifs du LISA sur ce site, c'est-à-dire la mesure de propriétés optiques de l'aérosol et également en SOP 1-2 à la détermination du flux d'émission des aérosols locaux lors d'événements convectifs. En SOP0, deux préleveurs (PIP) ont donc été implantés côte à côte au niveau du sol. L'ensemble des instruments de mesures et de collecte a été installé dans un

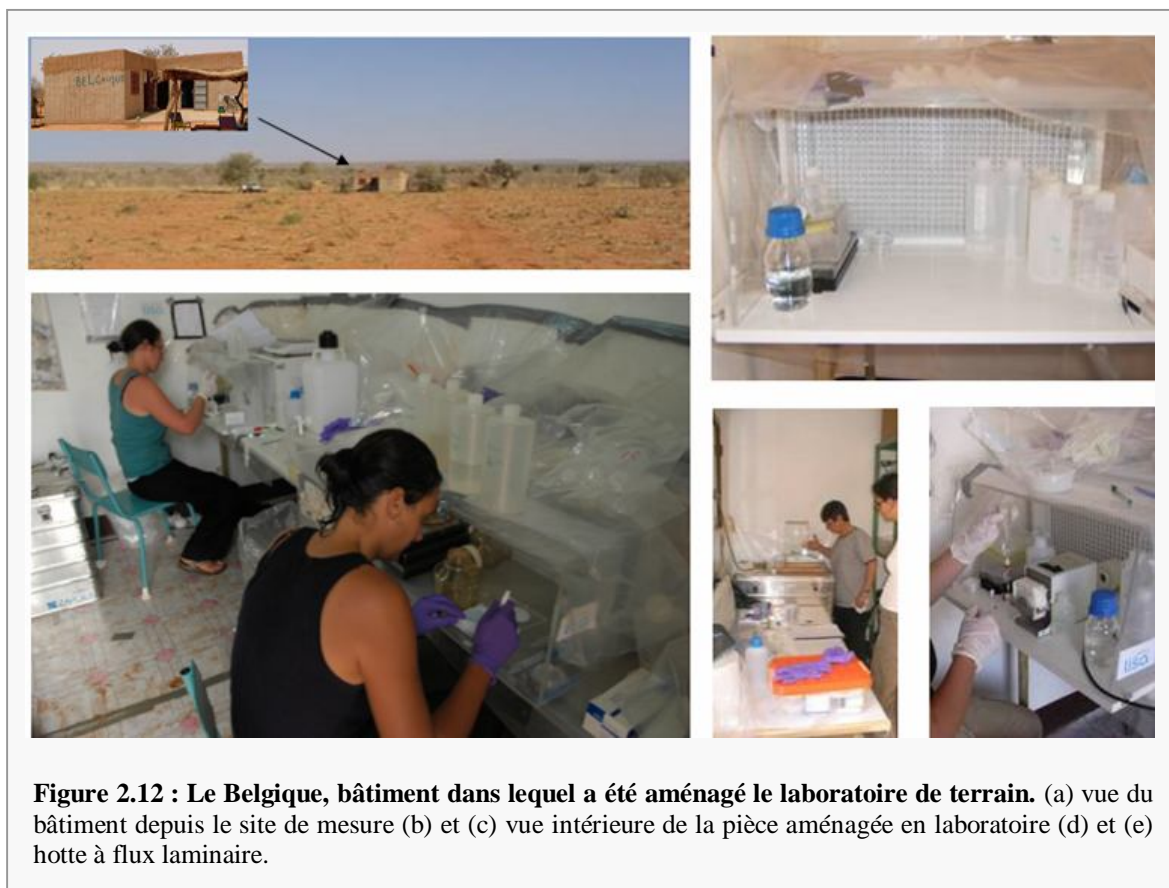


container enfoui sous terre (voir [figure 2.11](#)) afin de perturber le moins possible la dynamique météorologique locale.



En SOP1-2, un des deux PIP a été surélevé à 5m du sol afin de mener, par méthode des gradients, l'étude des flux d'émission de particules terrigènes lors des événements convectifs. Les filtres de prélèvements pour l'analyse de la chimie, de la minéralogie et du fer des aérosols produits localement sont placés sur le PIP surélevé afin de collecter des aérosols qui ont le plus de chance d'être transportés.

Afin de mettre en place les filtres sur les têtes de prélèvements ou sur les systèmes de filtration des préleveurs de pluies, mais aussi d'effectuer les filtrations ou la spéciation redox du fer des pluies collectées dans des conditions relativement propres, nous avons installé un laboratoire dans un bâtiment situé à une centaine de mètres du site de mesure. Le laboratoire était équipé de plusieurs paillasse et de deux hottes à flux laminaires (voir [figure 2.12](#)). Les échantillons de pluies et d'aérosols étaient entièrement manipulés sous les hottes à flux laminaire.



**Figure 2.12 : Le Belgique, bâtiment dans lequel a été aménagé le laboratoire de terrain.** (a) vue du bâtiment depuis le site de mesure (b) et (c) vue intérieure de la pièce aménagée en laboratoire (d) et (e) hotte à flux laminaire.

### *Le site de M'Bour :*

Deux PIP étaient également installés à 5m du sol pendant la SOP 0 sur le site de M'Bour (Figure 2.13a). Un des PIP était exclusivement dédié au prélèvement d'aérosols (Figure 2.13b) et l'autre à toutes les mesures physiques. Le diamètre de coupure de ces PIP étaient de 10  $\mu\text{m}$ . Ce diamètre est plus petit car l'idée ici était de recueillir des aérosols exclusivement transportés à la différence du site de Banizoumbou où la production locale nous intéressait aussi.





### *Dispositif expérimental sous les PIP*

Chaque PIP était relié à plusieurs instruments de collecte et de mesure énumérés dans le [tableau 2.6](#). L'ensemble des mesures on-line des concentrations et des propriétés optiques des aérosols nous a, notamment, été utiles pour identifier la nature des aérosols prélevés.

Voies d'échantillonnages	Caractéristiques recherchées	Technique utilisée
PIP Mesure en ligne	Concentration massique	TEOM
	Concentration et granulométrie en nombre	Compteur optique
	Coefficient d'absorption	Aethalomètre spectral (7λ)
	Coefficient de diffusion	Nephélomètre spectral (4λ)
PIP Collecte sur filtre en polycarbonate bagué	Composition élémentaire (+ minéralogie du fer)	SFX (+ CBD)
	Composition minéralogique	DRX
	Solubilité du fer	Dissolution en laboratoire
	Composition isotopique du fer + observation des particules	ICP-MS + MEB et/ou MET
PM10 collecte sur filtres en quartz	Quantification/spéciation du carbone	Analyse thermo-optique DRI

**Tableau 2.6 : Type de mesure sur les différentes voies d'échantillonnage des PIP**

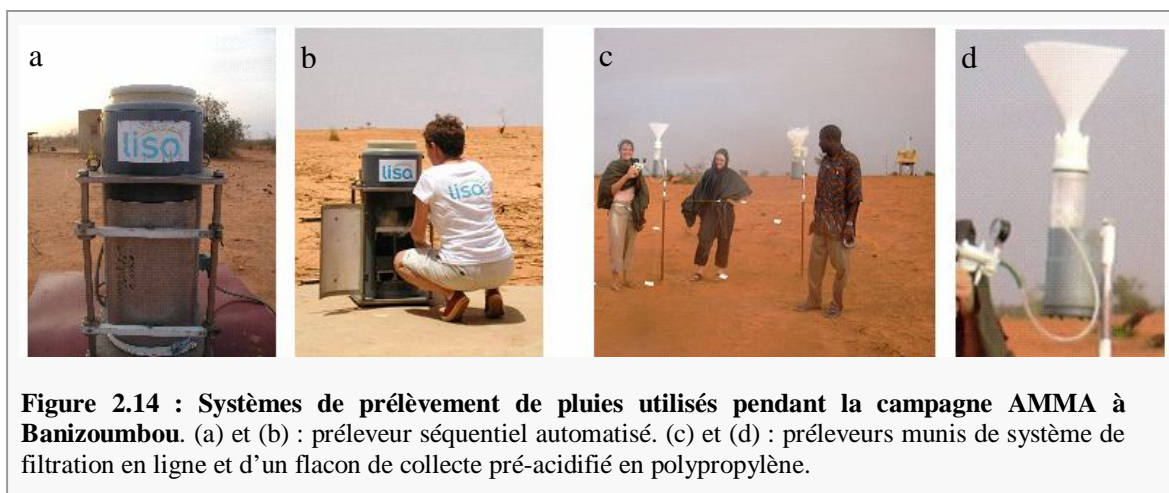
Les prélèvements d'aérosols ont été effectués sur des filtres Nuclepore® en polycarbonate bagués de porosité 0,4µm sauf pour les prélèvements destinés aux analyses carbone qui ont été effectués sur des filtres de quartz Whatman® QMA. Le temps de prélèvement pour chaque échantillon était ajusté en se basant sur les concentrations massiques mesurées, de manière à collecter une masse adaptée à la technique de mesure envisagée. Pour les analyses en fluorescence X, la méthode nécessite que la masse sur le filtre ne dépasse pas 500µg. De même, pour les analyses microscopiques, la masse d'échantillons doit être relativement faible (<100µg) pour observer les particules individuellement. Au contraire les échantillons destinés à l'analyse du carbone, de la composition minéralogique ou de la solubilité du fer nécessitent des masses suffisamment importantes afin de rester au-dessus des seuils de détection des méthodes de mesure. Ainsi, les prélèvements sur les filtres dédiés à la SFX ou à la microscopie étaient faits sur de plus courtes périodes recoupant les périodes de prélèvement des autres filtres. Les échantillons d'aérosols, un fois collectés, étaient conditionnés dans des boîtes propres, opaques et hermétiques afin de les protéger de toutes contaminations, notamment au moment du rapatriement vers la France.

### Cas des pluies:

En SOP1-2 deux systèmes de prélèvement de pluies ont été installés sur le site de Banizoumbou (cf [figure 2.14](#)).

- Le premier, un préleveur séquentiel automatique permettant une résolution temporelle de la pluie collectée, était destiné à l'étude des particules incorporées dans les pluies de façon à discriminer les aérosols lessivés (début de pluie) des particules ayant servi de noyaux de condensation (fin de pluie). Il était constitué d'un entonnoir en polycarbonate protégé par un couvercle pivotant, pouvant s'ouvrir et se fermer à distance et de 4 flacons en polycarbonate qui sont placés sur un carrousel actionné par un petit moteur dans une enceinte fermée sous l'entonnoir.
- Le second système de prélèvement, dédié à l'étude de la spéciation redox du fer dissous, a été conçu selon la méthode de prélèvement décrite dans le paragraphe 1 de ce chapitre. Ces préleveurs, installés sur des piquets, étaient protégés par un sac en plastique étanche jusqu'au moment de la collecte. Dans ce cas, le prélèvement a également été prélevé de manière séquentielle, mais avec un système manuel qui consistait à utiliser trois collecteurs pour un événement de pluies qui fonctionnaient l'un après l'autre.

Les pas de temps de collecte pour les deux types de prélèvement étaient identiques de manière à avoir deux échantillons équivalents prélevés en parallèle.



Une partie des échantillons de pluies du préleveur séquentiel était récupérée en vue de faire la mesure de granulométrie des particules incorporées, le reste était filtré sur filtres Nucléopore® en polycarbonate de porosité  $0,2\mu\text{m}$  juste après la collecte puis séparés en trois flacons respectivement dédiés à l'analyse des cations (ICP-AES), des anions (CI) et à la mesure du pH. Les pluies destinées à l'analyse du fer ont suivi, sur place, le protocole opératoire de mesure de spéciation redox décrit par Journet et al. (2007). Le tableau 2.7 énumère les différentes mesures effectuées directement sur le terrain et décrit les conditions de stockages choisies pour conserver au mieux l'échantillon jusqu'à leur rapatriement au LISA pour des analyses complémentaires.

Types de prélèvements	conditionnement	mesure	méthode
Séquentiel automatique Suivie d'une filtration	-	pH (sur place)	pH-mètre
	$T^{\circ} < -4^{\circ}\text{C}$	Composition anionique	CI
	Acidifié à pH 1 $T^{\circ} < 5^{\circ}\text{C}$	Composition élémentaire (cations)	ICP-AES
Séquentiel manuel avec filtration et acidification en ligne	Acidification pH 2	Spéciation redox (Sur place)	Méthode de Journet et al. (2007)
	Acidification pH 2 $T^{\circ} < 5^{\circ}\text{C}$	Fer dissous, $\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$ et $\text{Fe(III)}_{\text{aq}}$	GF-SAA

Tableau 2.7 : Conditionnement des pluies récoltées à Banizoumbou en vue des différents types d'analyses prévues.

## 2.2 La campagne PCTAS

La campagne PCTAS (Petit Canal : Terre/Atmosphère/Soleil) est une campagne de mesures à petite échelle dédiée à l'étude des aérosols désertiques africains après leur transport au dessus de l'Atlantique tropical. L'objectif général était d'acquérir suffisamment de données clés pour caractériser au mieux les aérosols terrigènes en provenance d'Afrique afin d'étudier leurs impacts sur le climat d'un point de vue radiatif et biogéochimique. La campagne a été effectuée entre le 10 mai et le 27 juillet 2005 sur le site de Godet de l'INRA près du village de Petit-Canal, période la plus propice aux arrivées de poussières désertiques. Cette campagne a été réalisée avec la collaboration du Laboratoire de Physique de l'Atmosphère Tropicale (LPAT) de l'Université de Guyane et des Antilles et de l'Institut National de Recherche Agronomique (INRA). Nous avons été sur place entre le 10 et le 25 mai, les prélèvements ont ensuite été poursuivis par les chercheurs du LPAT et plus particulièrement par Sandra Jacoby-Koaly.

Dans le cadre de ma thèse, l'objectif était de récolter des aérosols terrigènes d'origine saharienne afin d'évaluer l'impact du transport sur la solubilité du fer. De plus, comme aux Caraïbes, cette période correspond également à la saison des pluies et est donc intéressante pour avoir une idée d'une part du flux de retombées de fer dans cette zone et d'autre part de la forme du fer dissous dans les pluies dites « terrigènes » en zone de dépôt.

### 2.2.1 Présentation du site

Le site de Petit Canal (61°29 W, 16°24 N) se trouve au milieu d'une prairie entourée elle-même de champ de canne à sucre (voir [figure 2.15](#)). Cette station est une station, gérée par l'INRA, qui dispose d'une unité de recherche expérimentale en production végétale et qui correspond également à une station du réseau Aeronet. Le LPAT avait sur ce site un ensemble d'instruments de mesure du bilan radiatif terrestre (pyranomètre, photomètre, radiomètre,...). Nous avons installé pendant la période de la campagne, en plus de ces instruments, un système de prélèvement de filtres d'aérosols et un ensemble de collecteurs du dépôt humide, dédiés à l'analyse du fer en phase solide et liquide.

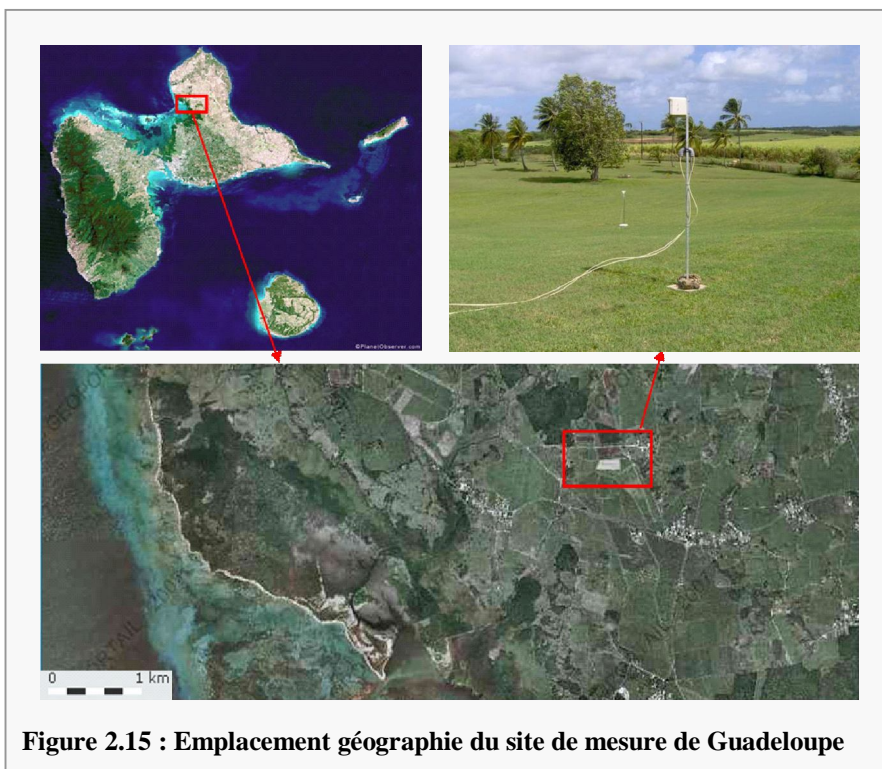


Figure 2.15 : Emplacement géographique du site de mesure de Guadeloupe

### 2.2.2 Instrumentation et échantillonnages

Pour le prélèvement d'aérosol nous ne disposions pas de PIP au cours de cette campagne. Nous avons donc travaillé avec deux têtes de prélèvement placées en parallèle sur un mât de 2 m de haut et fonctionnant avec pompes à membrane (Figure 2.15). Comme pour la campagne AMMA, les aérosols étaient prélevés sur des filtres en polycarbonate Nucléopore® 0,4µm bagués. Le débit de collecte était de 30 L.min<sup>-1</sup>. Les prélèvements ont été effectués sur des périodes de 24 heures lorsque nous étions présents sur place puis sur des périodes plus ou moins longues (entre 48h et 7 jours) entre le 25 mai et le 27 juillet. La méthode de conditionnement et de stockage des filtres étaient la même que lors des campagnes AMMA. Un des filtres était dédié à l'étude de la solubilité du fer tandis que l'autre nous servira aux analyses de la composition chimique et minéralogique.

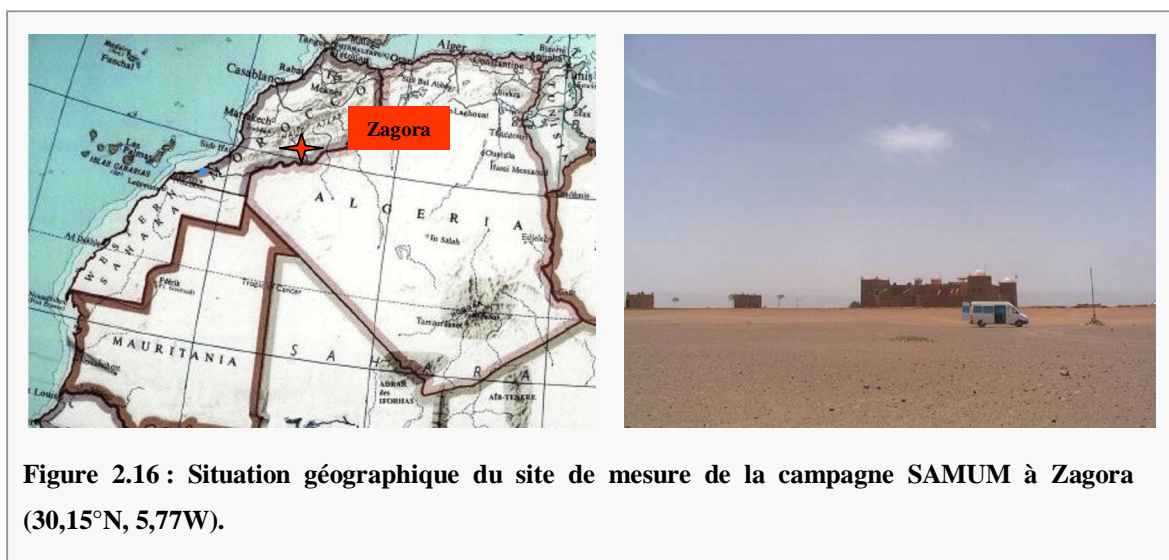
En ce qui concerne le dépôt humide, du fait de la maîtrise expérimentale nécessaire à la collecte et au traitement des échantillons, le suivi n'a pu être fait que pendant les quinze jours de notre présence, du 10 au 25 mai. Pour les collectes de pluie, ne pouvant rester en continu sur le site de Petit Canal (problème d'autorisation administrative), nous n'avons pas installé les systèmes de prélèvements de pluie sur place puisque la pluie doit être traitée directement après collecte (cf §1), mais nous avons collecté les pluies sur la terrasse de notre lieu



d'hébergement ou à l'université de Pointe-à-Pitre. Le système de collecte et la méthode de traitement et de stockage des échantillons étaient strictement identiques à ceux utilisés au Niger. La séparation sur résine a été directement réalisée sur place dans une zone, de notre appartement, aménagée en laboratoire. Le reste de la pluie était acidifié à pH 2 et conservé au réfrigérateur jusqu'au moment de leur rapatriement en France.

## 2.2 La campagne SAMUM

SAMUM (SAharan dUst Mineral Experience: <http://www.tropos.de/samum/> ) est un projet d'initiative allemande visant à mesurer et à étudier l'effet des particules minérales saharienne sur le budget radiatif terrestre. Le choix de la localisation de la zone d'étude pour ce projet s'est porté sur le Sud -Est du Maroc, dans l'Atlas (cf [figure 2.16](#)), car cette région est régulièrement soumise aux passages de poussières terrigènes émises dans la région occidentale du Sahara. Deux sites particuliers ont été choisis pour les mesures de terrain dont celui de Zagora (cf [figure 2.15](#)), où des prélèvements de poussières ont été réalisés.



Ces échantillons ont été collectés sur des filtres en polycarbonate non bagués de 14 mm de diamètre. Du coup, afin de pouvoir être analysé chimiquement par SFX, une partie de l'échantillon (environ 1/4) a été « transvasé » sur des filtres bagués avec un protocole, de mise en suspension dans le cyclohexane et filtration, couramment utilisé au LISA pour ce type d'analyse (voir [annexe 6](#)). La quantification du fer libre par la méthode du CBD a donc été réalisée sur ce même bout de filtre après l'analyse SFX. Les analyses minéralogiques, par

DRX, ont été réalisées par K. Kandler de l'*institut. für Angewandte Geowissenschaften* de Darmstadt sur des échantillons prélevés en parallèle.

Le protocole de mesure de solubilité a également dû être adapté. La première étape de dissolution a été réalisée avec un quart de filtre non bagué mis en contact avec 100ml de phase aqueuse dans un flacon en polyéthylène. Après 15 min de contact, la solution était filtrée sur une membrane de 0,2µm avec le même protocole que pour les autres échantillons.

## **CHAPITRE 3 : DISSOLUTION DES MINÉRAUX PURS**

Le but des expériences présentées dans ce chapitre est de décrire l'effet de la minéralogie sur la dissolution du fer d'un point de vue quantitatif (solubilité cinétique du fer) et d'un point de vue qualitatif (état redox du fer dissous). A cette fin, j'ai décidé d'étudier ces paramètres en réalisant des expériences de dissolution, selon les protocoles expérimentaux présentés dans le [chapitre 2](#), à partir de phases solides identifiées comme des minéraux purs couramment rencontrés dans les aérosols désertiques. Il s'avère que l'utilisation de matériaux purs procure l'avantage de connaître avec précision leur type de structure cristalline, ce qui, comme nous allons le voir, nous permettra d'expliquer la relation entre les processus de la dissolution du fer et la minéralogie.

Dans la première partie de ce chapitre, j'ai donc cherché à caractériser le plus exhaustivement possible les propriétés chimiques, minéralogiques et physiques de chacun des minéraux choisis. Dans la seconde partie, je vous présenterai les résultats obtenus après une série d'expériences qui visait exclusivement à étudier l'impact des propriétés intrinsèques de la phase solide sur la dissolution du fer. Les résultats et les conclusions obtenus sur cette première partie ont fait l'objet d'une publication au GRL ([Journet et al., 2008](#)) qui vous est présentée en [annexe 7](#). Dans un troisième temps, je vous présenterai les résultats d'une série d'expériences qui avaient pour but de tester les paramètres extrinsèques tel le pH ou le choix de l'acide sur la dissolution du fer. Pour finir, nous verrons quelles sont les avancées qu'apportent ces expériences de simulation en laboratoire dans la problématique du contexte biogéochimique exposé tout au long du premier chapitre.

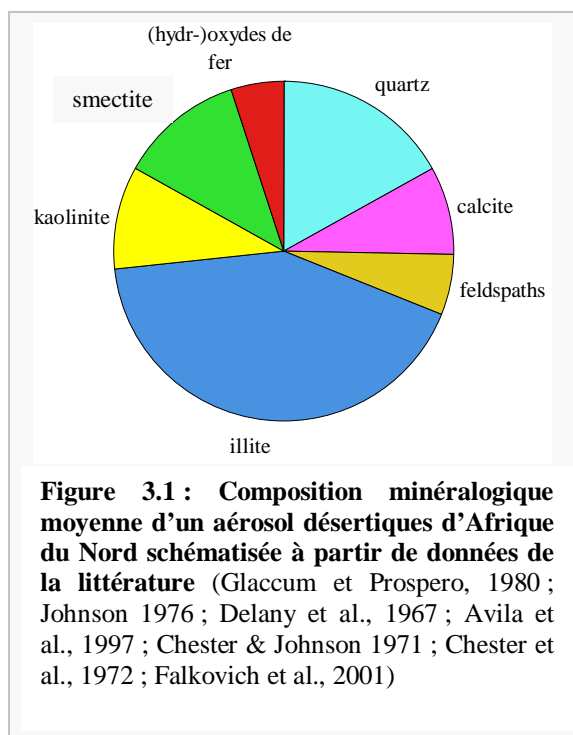
### **1 DESCRIPTION DES PHASES SOLIDES**

#### **1.1 Choix des minéraux**

Parmi les minéraux identifiés dans les aérosols désertiques (voir [figure 3.1](#)), ceux qui sont les plus riches en fer sont la goéthite qui est un hydroxyde de fer ( $\text{FeOOH}$  contenant ~63% de fer en masse) et l'hématite qui est un oxyde de fer ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  contenant ~70% de fer en masse). Je me suis donc intéressée à la solubilité du fer dans ces minéraux.



Cependant, comme leurs teneurs massiques dans l'aérosol ne dépassent en général pas quelques %, ils ne représentent pas plus de la moitié du fer total contenu dans l'aérosol, l'autre moitié étant issue des minéraux aluminosilicatés (Lafon et al., 2004). En effet nous avons vu (chapitre 1§2.2) qu'une partie du fer de l'aérosol désertique est présent dans les réseaux cristallins des minéraux silicatés (argiles et feldspaths) en tant que substituant d'ions majeurs. Ainsi, dans le but d'étudier la solubilité du fer terrigène, il semble évident de ne pas se limiter aux minéraux riches en fer et de prendre en compte les minéraux de la classe des aluminosilicates qui composent l'aérosol, tels les argiles et les feldspaths.



En ce qui concerne les argiles, qui représentent plus de 50% de la masse de l'aérosol, les plus couramment rencontrés dans les aérosols terrigènes sont l'illite et la kaolinite. Leurs teneurs y sont assez élevées mais varient selon l'origine de l'aérosol. De plus, on rencontre aussi, dans les aérosols désertiques, des argiles de la classe des smectites, dont la plus courante est la montmorillonite (Delany et al., 1967 ; Chester & Jonhson 1971 ; Chester et al., 1972). J'ai donc travaillé avec ces trois types d'argiles mais, aussi, sur la beidellite car c'est une smectite qu'on trouve dans les mêmes conditions que les montmorillonites (Caillière et al., 1982) et la nontronite qui est de même structure que la beidellite mais dans laquelle le fer remplace presque complètement l'aluminium du réseau cristallin.

Outre les argiles, on rencontre également des minéraux aluminosilicatés de types feldspaths dans lesquels le fer est également présent. Comme il existe trois grandes classes de feldspaths (potassique, calcique, sodique), classés selon la nature des cations impliqués dans la structure du réseau, et que dans la littérature le type de feldspath rencontré dans les aérosols désertiques n'est pas toujours distingué, j'ai choisi d'étudier 2 types de feldspaths : un feldspath potassique, l'orthose, et un feldspath intermédiaire, appelé oligoclase composé d'un mélange d'albite (feldspath sodique) et d'anorthite (feldspath calcique) dans des proportions 80:20 respectivement.

Pour finir, j'ai également sélectionné pour cette étude la vermiculite qui a fait l'objet de travaux préalables de solubilité/spéciation du fer lors de la thèse d'Alexandra Sofikitis (2004). Il s'agit d'une argile très riche en fer mais qu'on ne retrouve pas dans les poussières désertiques. Cependant, le choix de cette argile dans le cadre de ces travaux servira de point de comparaison avec les études précédentes réalisées au LISA.

Les minéraux utilisés sont référencés et issus, pour la plupart, de chez Ward's Natural Science Establishment qui est un fournisseur d'échantillons standards géochimiques. Du coup la plupart des minéraux que nous avons acquis sont référencés au niveau international et ont fait l'objet de diverses études, notamment par la communauté des géochimistes. Il est ainsi possible de trouver certaines de leurs caractéristiques physico-chimiques dans la littérature. Une partie des minéraux que nous n'avions pas en référence, ont été obtenus à la Galerie des Minéraux de Jussieu (Paris). Ces minéraux ne constituant pas des échantillons standard, nous ne disposons donc d'aucune base de données. Le **tableau 3.1**, qui énumère l'ensemble des minéraux choisis pour cette étude, donne pour chacun d'entre eux, le fournisseur, l'origine quand elle est connue ainsi que la référence correspondante s'il en existe une.

<b>Classe minéralogique</b>	<b>Minéral</b>	<b>Fournisseur*</b>	<b>Origine</b>	<b>référence</b>
Hydroxyde de fer	<b>Goethite</b>	WNSE	Biwabik, Minnesota	HS36
Oxyde de fer	<b>Hématite 1</b>	WNSE	Republic, Michigan	GDS 69
	<b>Hématite 2</b>	IRD	-	-
Argile	<b>Illite 1</b>	WNSE	Fithian, Illinois	API 35
	<b>Illite 2</b>	WNSE	Rochester, Minnesota	API 36
	<b>Vermiculite</b>	WNSE	Libby, Montana	-
	<b>Kaolinite</b>	WNSE	Macon, Georgie	KGa 1
	smectite <b>Montmorillonite</b>	WNSE	Osage, Wyoming	API 25B
		WNSE	Allentown, Pennsylvanie	-
		GMP	-	-
Feldspath	<b>Oligoclase</b>	GMP	-	-
	<b>Orthose</b>	GMP	-	-

**Tableau 3.1 : Liste des minéraux choisis pour l'étude, classés par catégorie minéralogique.** (\* WNSE : Ward's Natural Sciences Establishment, Rochester, New-York. ; IRD : Institut pour la Recherche et le Développement de Bondy, GMJ : Galerie des minéraux de Jussieu).

Comme le but des expériences réalisées dans ce travail est de simuler la dissolution d'aérosols, les minéraux utilisés nécessitent d'être sous la forme de fines particules, or, seule

la montmorillonite, la kaolinite et les illites sont fournis sous cette forme. Les autres minéraux ont donc subi un broyage. Bien que ce type de traitement permette d'obtenir des poudres très fines, il est probable que les distributions granulométriques obtenues varient d'un minéral à l'autre. Or, comme nous l'avons déjà abordé dans le [chapitre 1](#) (§3.2.2), la taille de particules est un facteur à prendre en compte lors des études de solubilité car c'est le paramètre qui détermine le nombre de sites réactionnels pour la dissolution. Donc pour prendre en compte cet effet, j'ai choisi de mesurer la surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ ) de la phase solide car, contrairement à l'analyse granulométrique, ce type de mesure nous renseigne directement sur la surface totale des particules qui sera mise en contact avec la phase aqueuse.

## 1.2 Surface Spécifique

Les mesures de surface spécifique ont pu être réalisées à l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (Université Paris VI) grâce à la collaboration de Farid Juillot. Elles ont été effectuées à l'aide d'un procédé utilisant l'adsorption physique de gaz à basse température fondé sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller, plus connus généralement sous les initiales BET ([Fagerlund, 1973](#)). Le calcul de surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est ainsi possible de définir la quantité de gaz adsorbée en une monocouche complète, et d'en déduire l'aire de cette couche, et donc la surface spécifique du solide considéré.

	Surface spécifique ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	
	Ces travaux	littérature
<b>Goethite</b>	1	
<b>Hématite 1</b>	0,5	
<b>Hématite 2</b>	9	
<b>Illite 1</b>	45	63 <sup>1</sup> ; 43 <sup>2</sup>
<b>Illite 2</b>	33	36,5 <sup>3</sup>
<b>vermiculite</b>	8	
<b>Kaolinite</b>	11	10 <sup>4</sup> ; 13,6 <sup>3</sup> ; 12,5 <sup>5</sup>
<b>Montmorillonite</b>	-	19 <sup>1</sup>
<b>Nontronite</b>	6	
<b>Beidellite</b>	36	
<b>Oligoclase</b>	-	
<b>Orthose</b>	-	

**Tableau 3.2 : Surface spécifique des minéraux mesurées par la méthode BET.** <sup>1</sup>Kutsuna, 2003; <sup>2</sup>Sawhney & Gent, 1990 ; <sup>3</sup>Jerez et al., 2006 ; <sup>4</sup>Handbook for Clay Minerals ; <sup>5</sup>Sutheimer et al, 1999.

Les résultats de ces mesures, présentés dans le **tableau 3.2**, vont nous permettre de tenir compte de l'effet de taille sur les valeurs de solubilité mesurées et donc de nous affranchir de ce paramètre. Outre les mesures de surfaces spécifiques, d'autres paramètres nécessitent d'être mesurés afin d'interpréter les résultats que nous avons obtenus. Dans un premier temps, il est essentiel de connaître précisément la composition chimique de chaque minéral et notamment leur teneur en fer afin de pouvoir appliquer les calculs de solubilité cinétique élémentaire.

## 1.2 Composition élémentaire

Bien que les minéraux choisis soient pour la plupart caractérisés par une formule chimique générale, leur composition chimique exacte nécessite une analyse élémentaire précise car la composition peut varier légèrement selon l'origine du minéral et son degré de pureté. De plus la formule chimique attribuée ne prend en compte que les éléments les plus abondants et néglige donc, dans certains cas, la présence de fer.

Dans la littérature il est possible de trouver la composition chimique détaillée pour certains des minéraux référencés. Cependant, afin de disposer d'une base de données comparable, une analyse chimique élémentaire a été effectuée sur l'ensemble des minéraux. Cependant comme cette technique d'analyse nécessite, ici, une quantité d'échantillon suffisamment importante, la kaolinite n'a pu être analysée dans le cadre de cette thèse. Toutefois comme ce minéral a fait l'objet de nombreuses études, nous nous reporterons aux données de la littérature.

L'ensemble des résultats d'analyse, reporté en % de masse dans le **tableau 3.3**, reflète bien le groupe minéralogique de l'échantillon. En effet, on voit que les (hydr-)oxydes de fer sont principalement composés par du fer ( $\text{Fe} > 50\%$ ) contrairement aux silicates, composés majoritairement par du silicium et de l'aluminium. On note cependant une exception pour la nontronite qui, comme nous l'avons déjà mentionné, est une smectite ferrique.

En comparant, pour les minéraux référencés, les compositions élémentaires déterminées, ici, par SFX à celles données dans la littérature, on s'est assuré de la justesse de ces mesures. En exemple, nous allons examiner la composition élémentaire de l'illite 1, référencée API35 de Fithian, qui a été étudiée par plusieurs auteurs. Le **tableau 3.4** donne les compositions élémentaires que j'ai pu trouver dans la littérature en comparaison avec celle déterminée dans le cadre de ce travail. Les différentes compositions chimiques de l'illite Fithian API35 proposées dans la littérature sont en bon accord avec nos analyses, notamment sur le fer. On peut donc considérer que les analyses effectuées en fluorescence X dans le cadre de cette

thèse reflètent de manière satisfaisante la composition chimique des matériaux choisis et donnent de manière précise leur teneur en fer.

		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
<b>Goethite</b>	FeO(OH)	<LD	0,07	0,55	0,89	<LD	<LD	0,01	0,86	<b>62,87</b>
<b>Hématite 1</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,44	0,09	4,37	2,43	0,10	0,10	0,21	0,22	<b>77,44</b>
<b>Hématite 2</b>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,49	0,09	2,67	2,11	0,07	0,12	0,22	0,07	<b>57,48</b>
<b>Illite 1</b>	(K,H <sub>3</sub> O)(Al,Mg,Fe) <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [(OH) <sub>2</sub> .(H <sub>2</sub> O)]	0,30	1,32	13,78	26,59	5,10	0,76	0,51	0,03	<b>4,65</b>
<b>Illite 2</b>		0,45	1,27	7,17	24,61	3,47	2,15	0,53	0,03	<b>3,38</b>
<b>Vermiculite</b>	(Mg,Fe,Al) <sub>3</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .4(H <sub>2</sub> O)	-	13,90	6,48	19,08	-	1,27	0,67	0,06	<b>7,68</b>
<b>Kaolinite*</b>	Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub>	0,04	0,02	20,42	20,27	0,00	0,03	1,00	0,01	<b>0,24</b>
<b>Montmorillonite</b>	(Na,Ca) <sub>0,3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2-n</sub> (H <sub>2</sub> O)	0,28	1,21	8,57	27,44	0,27	0,91	0,07	0,03	<b>2,55</b>
<b>Nontronite</b>	Na <sub>0,3</sub> Fe <sub>2</sub> (Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2-n</sub> (H <sub>2</sub> O)	2,02	0,28	3,49	17,55	0,08	0,07	0,30	0,04	<b>22,98</b>
<b>Beidellite</b>	Na <sub>0,5</sub> Al <sub>2</sub> (Si <sub>3,5</sub> Al <sub>0,5</sub> )O <sub>10</sub> (OH) <sub>2-n</sub> (H <sub>2</sub> O)	0,61	0,32	5,61	21,39	0,21	1,02	1,67	0,05	<b>6,50</b>
<b>Oligoclase</b>	(Na,Ca)(Si,Al) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	0,74	0,20	13,95	22,71	0,32	7,61	0,05	0,01	<b>0,54</b>
<b>Orthose</b>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1,22	0,11	7,96	27,77	9,84	0,08	0,03	0,01	<b>0,13</b>

**Tableau 3.3 : formule chimique générale et composition chimique élémentaire (% massique) des minéraux.** \* données issues de [Mermut et Cano \(2001\)](#)

	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
<b>Ces travaux</b>	0,30	1,32	13,78	26,59	5,10	0,76	0,51	0,03	<b>4,65</b>
Mackenzie, 1957	0,13	1,71	13,72	23,95	5,06	0,11	0,32	-	<b>4,53</b>
Gaudette et al., 1966	0,24	2,00	11,74	21,96	4,80	0,36	0,40	-	<b>6,35</b>
Caroll et Starkey, 1971	0,42	0,96	10,06	26,23	3,82	1,50	0,56	0,05	<b>3,85</b>
Robert, 1973	-	1,26	12,60	23,15	4,80	0,18	0,32	-	<b>4,39</b>
Deer et al., 1962	0,30	1,32	13,95	25,59	5,10	0,76	0,45	-	<b>4,44</b>
Gold et al., 1983 (wet chemical)	0,29	1,58	14,01	25,3	5,49	1,08	0,54	0,02	<b>4,3</b>
Gold et al., 1983 (probe average)	0,07	1,46	14,17	25,96	5,65	1,86	0,46	-	<b>4,60</b>
Taylor et al., 2000									<b>4,65</b>
Seabaugh et al., 2006									<b>4,60</b>
<i>Moyenne</i>	0,24	1,51	12,94	24,94	4,99	0,95	0,45	0,04	<b>4,63</b>
<i>Médiane</i>	0,26	1,52	13,83	25,76	5,08	0,92	0,46	0,04	<b>4,49</b>
<i>Ecart type</i>	0,13	0,35	1,67	1,67	0,65	0,67	0,09	0,02	<b>0,74</b>

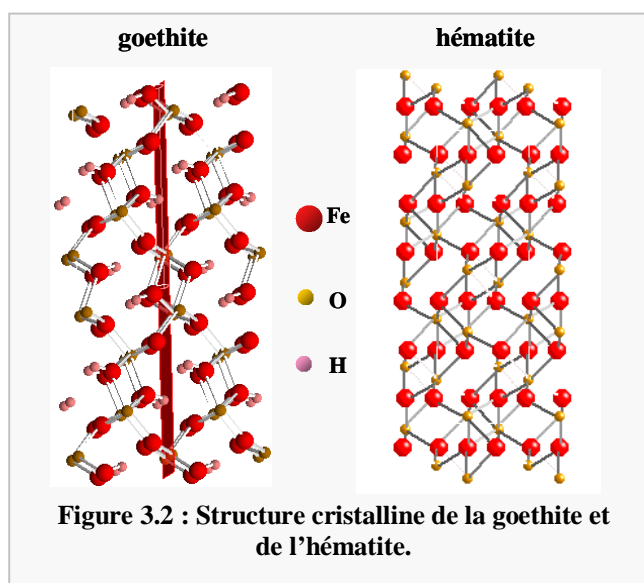
**Tableau 3.4 : Compositions chimiques élémentaires en % de masse de l'illite 1 (API35 de Fithian).**

#### 1.4 La situation du fer dans les minéraux

Pour avoir une vision plus nette de la situation minéralogique du fer dans les différents minéraux étudiés, j'ai essayé, à partir de données de la littérature, de caractériser comment le fer est lié dans ces minéraux et sous quelle forme redox il se trouve.

### 1.4.1 Les (hydr-)oxydes de fer

Dans ces minéraux, le fer est lié de manière quasi-covalente à des atomes d'oxygènes ou à des groupements hydroxyles. La composition, la valence du fer ainsi que la structure cristalline diffèrent d'une espèce à l'autre. Mais dans la plupart des cas, l'unité structurale est l'octaèdre dans lequel le fer, à l'état d'oxydation +III, est entouré de six ligands O ou OH et les différences résident dans l'arrangement des octaèdres dans l'espace (Schwertzmann, 1991). Les structures de la goethite et de l'hématite sont représentées sur la figure 3.2. Dans



ces minéraux, les octaèdres  $\text{Fe}(\text{O ou OH})_6$  forment des couches qui correspondent à un empilement hexagonal compact.

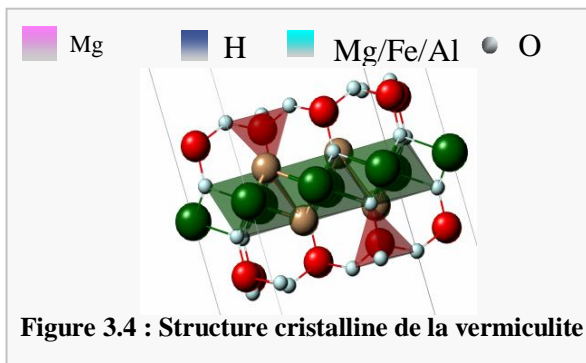
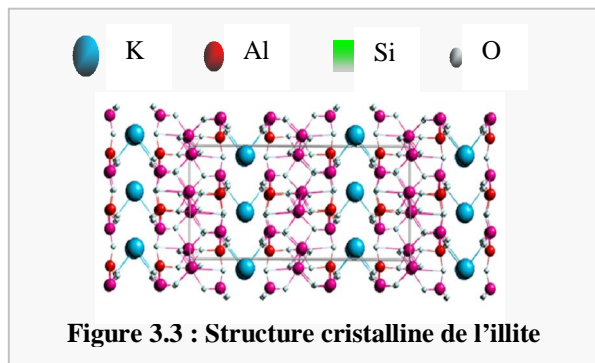
Des informations complémentaires nous ont été communiquées plus spécifiquement sur les 3 minéraux que nous avons sélectionnés. Premièrement, les analyses par DRX réalisées sur l'hématite 2 et la goethite confirment qu'il s'agit bien de minéraux purs (Sandrine Caquineau, communication

personnelle) et deuxièmement des analyses réalisées par spectroscopie Mossbauer révèlent que 100% du fer est à l'état oxydé dans la goethite HS36 et que, par contre, l'hématite 1 (GDS69) est en fait composé d'un mélange d'hématite et de magnétite (proportion respective 80 :20), et qu'une petite fraction du fer se trouve à l'état réduit dans la magnétite, environ 10% du fer total (Pascal Flamant, communication personnelle).

### 1.4.2 Les argiles

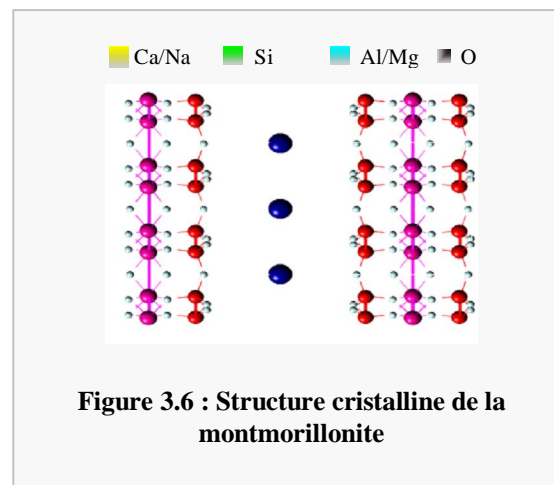
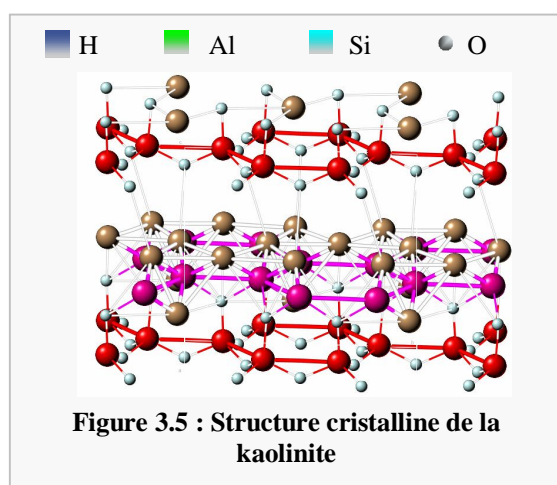
Dans la structure TOT de l'**illite**, représentée par le schéma de la figure 3.3, le fer peut substituer soit l'ion aluminium dans la structure des feuillets, soit l'ion potassium qui assure la liaison interfeuille. D'après la littérature, dans l'illite 1 (API35), entre 20 et 40% du fer est à l'état réduit (Robert, 1973 ; Weaver and Pollard, 1975 ; Gold et al., 1983) et les analyses Mossbauer faites dans le cadre de ce travail de thèse estiment à 15% la part de  $\text{Fe}^{2+}$  (P. Flamant, communication personnelle). D'après Carroll et Starkey, 1971, dans cette illite 1,

environ 10% du fer total n'est pas en substitution et se trouve sous la forme de fer libre en tant qu'impureté.



La **vermiculite** est bâtie comme l'illite avec une structure TOT (voir [figure 3.4](#)). Par contre dans cette argile, le fer, sous forme de  $\text{Fe}^{2+}$ , occupe surtout les sites octaédriques avec  $\text{Mg}^{2+}$  ([Caillère, 1982](#)).

Dans la structure TO de la **kaolinite**, schématisée par la [figure 3.5](#), lorsque le fer substitue l'aluminium du réseau, on parle de kaolinite ferrifère. Dans ce cas les teneurs en fer sont relativement importantes. Sinon le fer s'y trouve plutôt en tant qu'impureté à des teneurs proches de celles d'autres éléments comme le Ca, Mg, Ti et Na. Dans cette étude nous disposons de la kaolinite référencée KGa1, qui a été largement étudiée. Selon [Mermut et Cano \(2004\)](#), le fer y est présent en tant qu'impureté sous la forme d'(hydr-)oxydes de fer amorphes. Plus en détails, [Balan et al. \(2000\)](#) ont étudié la distribution du fer entre fer structural et fer libre; Ces auteurs montrent que plus de 50% du fer de la KGa1 est du fer ferreux sous la forme d'impureté et que le reste est du fer ferrique soit impliqué dans le réseau soit sous la forme de très petite particules d'(hydr-)oxydes de fer.





Dans **la montmorillonite** (voir structure [figure 3.6](#)), le fer substitue l'aluminium dans les couches octaédriques du réseau. Toutefois, dans la montmorillonite API25B, une petite fraction du fer peut également se trouver sous la forme d'impureté dans des (hydro-)oxydes amorphes ([Caroll et Starkey, 1971](#)). De plus, on sait d'après P. Flamant (communication personnelle) qu'environ 30% du fer est à l'état réduit dans cette montmorillonite.

La structure de **la beidellite** est identique à celle de la montmorillonite mais les niveaux interfoliaires contiennent, dans ce cas, uniquement du Na et on n'observe pas de substitution de Al par Mg dans les sites octaédriques. Dans la littérature, l'étude de la structure de la beidellite montre qu'en général, le fer, à l'état oxydé, est présent dans le réseau en tant que substituant de l'aluminium ([Caillière, 1982](#)). **La nontronite** est une beidellite ferrique, c'est-à-dire que le fer ferrique remplace presque complètement les ions aluminium dans le réseau.

### 1.4.3 Les feldspaths

Les feldspaths étudiés ne contiennent normalement pas de fer dans leur formule générale. D'ailleurs, les teneurs observées en fer sont faibles. Les données générales sur les feldspaths considèrent que le fer peut être piégé dans le réseau cristallin ou bien peut être présent en tant qu'impureté. Comme ces minéraux ne sont pas référencés, nous ne disposons pas d'informations supplémentaires sur leur structure et notamment sur la situation du fer.

*Afin de résumer les principales informations acquises au cours de ce travail préalable, j'ai reporté dans le [tableau 3.5](#) ci-dessous, les différents paramètres déterminés pour chacun des minéraux sélectionnés. Finalement, cette première étape nous a permis de mettre en avant que le fer peut se trouver dans différentes situations au sein des minéraux silicatés : il peut substituer des ions dans les feuillets mais aussi des espaces interfoliaires et peut également être issu de petites impuretés, plus ou moins bien cristallisées, collées sur la structure du silicate. Nous allons donc, pour les interprétations prendre en compte ce paramètre que nous dénommons, ici, situation minéralogique du fer.*



Classe	Minéral	BET (m <sup>2</sup> /g)	Fe (% massique)	Fe(III)/Fe <sub>tot</sub>	Situation minéralogique du fer
(Hydr-) oxyde	Goethite	1	<b>62,87</b>	1	Ion majeur de la structure du réseau
	Hématite 1	0,5	<b>77,44</b>	0,9	
	Hématite 2	9	<b>57,48</b>	1	
Argile	Illite 1	45	<b>3,38</b>	0,85	Substitution Al + substitution K
	Illite 2	33	<b>4,65</b>	+	
	vermiculite	8	<b>7,68</b>	-	Substitution Al/Mg
	Kaolinite	11	<b>0,24</b>	0,5 <sup>2</sup>	Impureté
	Montmorillonite	18,8 <sup>1</sup>	<b>2,55</b>	0,7	Substitution Al/Mg + impureté
	Nontronite	6	<b>22,98</b>	++	Substitution Si/Al
	Beidellite	36	<b>6,50</b>		
Feldspath	Oligoclase		<b>0,54</b>		-
	Orthose		<b>0,13</b>		

Tableau 3.5 : Récapitulatif des quelques caractéristiques minéralogiques, physiques et chimiques des minéraux choisis dans ce travail pour l'étude de la dissolution du fer. (<sup>1</sup>Kutsuna, 2003 ; <sup>2</sup>Balan et al., 2000).

## 2 DISSOLUTION DU FER : IMPACT DES PROPRIETES INTRINSEQUES DE LA PHASE SOLIDE

### 2.1 Résultats des expériences de dissolution

Le **tableau 3.6** résume l'ensemble des résultats obtenus suite aux expériences de dissolution réalisées selon le protocole décrit dans le **chapitre 2** (§1.2.1). Sous nos conditions expérimentales, la solubilité du fer pour les minéraux purs choisis dans ce travail, calculée à 60min d'après l'équation 1.1 du **chapitre 1**, est toujours faible et varie entre 0,003 et 5,25%.

Si on regarde par classe minéralogique, on remarque que la solubilité des (hydr-)oxydes de fer est assez peu variable et ne dépasse pas 0,01% ce qui est nettement inférieur, d'au moins un ordre de grandeur, à la solubilité du fer mesuré dans les minéraux aluminosilicatés. Pour ces minéraux, la solubilité s'étend sur une gamme plus large, allant de 0,34 et 5,1% sans distinction nette entre argiles et feldspaths. **Sofitikis (2004)** qui avait également travaillé sur la goethite, la magnétite et la vermiculite, avait aussi observé des valeurs de solubilité plus élevées pour cette dernière, respectivement 0.01%, 0.004% et 2.4%, valeurs en accord avec mes résultats.

	SFe (%)	%Fe(II) <sub>aq</sub> (%)
Goethite	0,005 ± 0,001	40 ± 5
Hématite 1	0,003 ± 0,001	43 ± 5
Hématite 2	0,010 ± 0,003	48 ± 5
Illite 2	1,4 ± 0,3	61 ± 5
Illite 1	1,0 ± 0,2	74 ± 5
vermiculite	3,0 ± 0,4	96 ± 5
Kaolinite	4,3 ± 0,4	89 ± 5
Montmorillonite	2,6 ± 0,4	85 ± 5
Nontronite	0,34 ± 0,03	24 ± 5
Beidellite	0,34 ± 0,03	68 ± 5
Oligoclase	5,2 ± 0,5	61 ± 5
Orthose	0,8 ± 0,1	-

**Tableau 3.6 : Solubilité (SFe) et spéciation redox du fer dissous (% de fer dissous à l'état réduit soit %Fe(II)<sub>aq</sub>) à pH 2 pour un temps de contact de 60min.** (condition opératoire : pH 2 (HNO<sub>3</sub>), charge particulaire 40mg/l, porosité filtre 0,2µm).

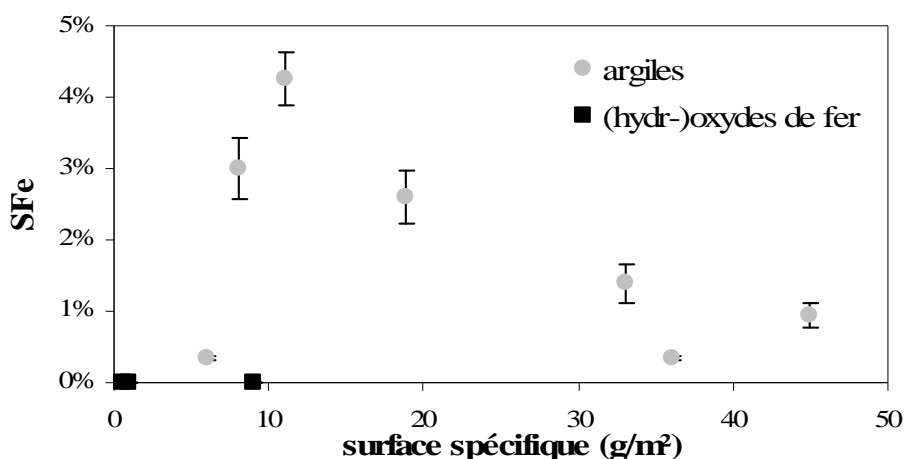
En ce qui concerne l'état redox du fer dissous, on note que dans l'ensemble la part de fer à l'état réduit en phase dissoute varie significativement, entre 24 et 96% et qu'en moyenne les %Fe(II)<sub>aq</sub> sont plus faibles pour les (hydr-)oxydes de fer que pour les minéraux de la classe des aluminosilicates (44 et 76% respectivement), exception faite de la nontronite qui présente le plus faible %Fe(II)<sub>aq</sub>, à 24%.

Afin d'interpréter ces variabilités, nous allons dans un premier temps prendre en compte l'effet de la surface spécifique sur les valeurs de solubilité mesurées, puis dans un second temps, en nous aidant des données de la littérature reportées plus haut (§1.4), examiner si ce sont les caractéristiques intrinsèques du minéral, et notamment la situation du fer dans le minéral, qui jouent finalement sur la dissolution du fer.

## 2.2 Effet de surface spécifique

En géochimie, la dissolution des minéraux a été identifiée comme un processus de surface, où la vitesse de dissolution est directement proportionnelle à la surface du minéral en contact avec l'eau. Au niveau atmosphérique, Baker et Jickells (2006) suggèrent que cet effet de surface est un des paramètres clés qui expliquent la variabilité de la solubilité du fer des aérosols terrigènes. J'ai donc regardé l'éventuel effet de la surface spécifique sur la solubilité du fer pour les argiles et les (hydr-)oxydes de fer, n'ayant pas les valeurs de surface spécifique pour les feldspaths.

D'après les travaux cités, la solubilité devrait être corrélée à la valeur de surface spécifique. Or, en reportant sur la [figure 3.7](#), la solubilité du fer en fonction de la surface spécifique, il n'apparaît pas de corrélation nette entre surface spécifique et solubilité du fer si on considère l'ensemble des minéraux étudiés. Ainsi, l'effet de surface ne peut expliquer les différences de solubilité observées entre les argiles et les (hydr-)oxydes de fer.



**Figure 3.7 : Solubilité du fer issu de minéraux purs en fonction de leur surface spécifique BET.**

Dans le cas spécifique des argiles, une faible solubilité semble associée aux minéraux présentant les plus fortes surfaces spécifiques, mais l'inverse n'est pas vrai (cf [figure 3.7](#)). La variabilité de la solubilité du fer n'est donc pas directement liée à la surface spécifique pour cette classe minéralogique. Au contraire, dans le cas des (hydr-)oxydes de fer, on observe, sur la [figure 3.8](#), que la solubilité du fer semble bien corrélée avec la surface spécifique. Il est donc probable que pour ce groupe minéralogique spécifique, la surface spécifique influe sur la valeur de solubilité. [Cornell et al. \(1974\)](#) suggèrent que, pour les minéraux de cette classe, les quantités dissoutes sont proportionnelles à la surface spécifique, mais qu'aucune généralisation n'est possible lorsqu'on passe d'un oxyde à un autre. Nos résultats semblent aller à l'encontre de cette dernière idée puisque nous obtenons une relation quantifiable entre solubilité et surface spécifique des (hydr-)oxydes. Dans ce cas, l'environnement structural du fer est le même à la différence des autres minéraux comparés où la situation du fer est très différentes d'un minéral à l'autre (substitution d'ions du feuillet ou d'ions interfoliaires). [Wieland et al. \(1988\)](#) suggèrent que, plutôt que la surface spécifique, c'est l'organisation structurale des minéraux qui exerce la plus grande influence sur la vitesse de dissolution. Ainsi, la variabilité observée pourrait directement découler de la situation même du fer dans les minéraux étudiés.

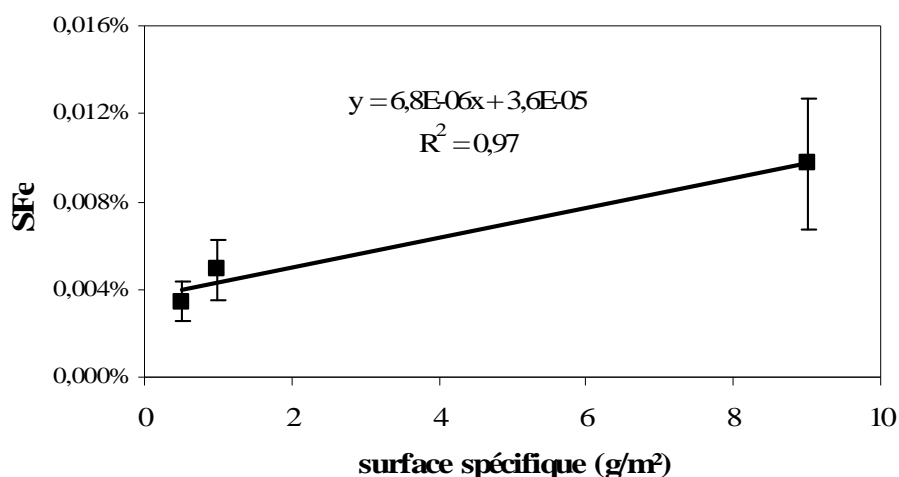


Figure 3.8 : Solubilité en fonction de la surface spécifique pour les (hydr-)oxydes de fer.

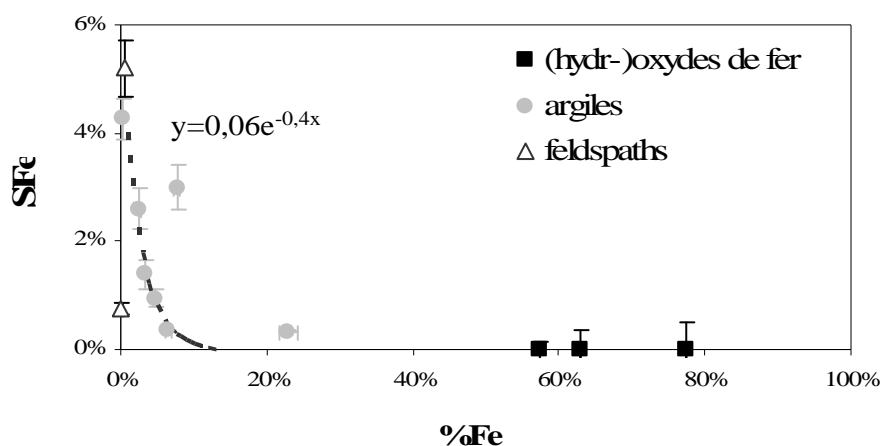
### 2.3 Effet de la situation du fer

Nous avons donc vu que les plus faibles solubilités sont attribuées aux (hydr-)oxydes de fer qui sont des minéraux très riches en fer et que pour les minéraux aluminosilicatés, qui contiennent beaucoup moins de fer, les solubilités pouvaient être beaucoup plus élevées. Sur cette base, j'ai voulu dans un premier temps examiner si la teneur en fer dans le minéral était liée à la situation qu'il occupe dans le réseau. Dans le [tableau 3.7](#), j'ai donc regroupé les minéraux selon la caractérisation du fer effectuée plus haut (§1.4). D'après ce regroupement, on observe une tendance qui suggère que plus le fer est impliqué profondément dans la structure du réseau plus ces teneurs y sont fortes. Dans les silicates, les teneurs en fer sont plus fortes lorsque qu'il substitue l'aluminium et/ou le silicium dans les feuillets que lorsqu'il substitue des ions qui assurent les liaisons interfeuillets (i.e. potassium pour l'illite). Et finalement, les plus faibles teneurs semblent être associées à des impuretés (i.e. kaolinite).

	situation du fer	Fe <sub>tot</sub> moyen %
Goethite	structure du réseau	66
Hématite 1		
Hématite 2		
Nontronite	substitution Si/Al	14
Beidellite		
Vermiculite		
Montmorillonite	substitution Al /Mg	5
Illite 1		
Illite 2		
Kaolinite	Impureté (+substitution Al/Si)	0.24
Oligoclase		
orthose		
	Probablement impureté (+substitution Al/Si)	0.34

**Tableau 3.7 : Teneur moyenne en fer (%) des minéraux regroupés selon la situation minéralogique du fer.**

A partir de ces résultats, j'ai considéré que la teneur en fer du minéral était un bon indicateur de sa situation minéralogique. Du coup, afin d'examiner l'hypothèse d'une quelconque relation entre la solubilité du fer et sa situation dans le réseau cristallin, j'ai reporté dans un second temps, sur la [figure 3.9](#), la solubilité pour chaque minéral en fonction de sa teneur en fer. On observe alors une décroissance exponentielle de la solubilité du fer en fonction de sa teneur en phase solide, laissant penser que la solubilité du fer est directement reliée à son positionnement au sein du minéral, et notamment aux types de liaisons dans lesquels le fer est impliqué.



**Figure 3.9 : Solubilité du fer pour chaque minéral en fonction de sa teneur total en fer.** La courbe tendance en pointillée décrit une exponentielle d'équations  $y = 0,06e^{(-0,4x)}$  (Journet et al., 2008)

Comparant le [tableau 3.7](#) et la [figure 3.9](#), il apparaît que plus le fer est lié par des interactions fortes dans la structure cristalline du réseau, moins il sera soluble. Ainsi les (hydr)oxydes de fer présentent les plus faibles solubilités en fer, puisqu'il y est directement impliqué dans le réseau cristallin. Cette conclusion peut être mise en parallèle avec le cycle d'altération géochimique des minéraux où les (hydr-)oxydes de fer, produits finaux d'altération, sont les plus stables face à l'altération chimique ([Caillière, 1982](#)). Il est en effet connu, que lorsque les roches ou les minéraux primaires, incluant notamment les feldspaths, sont altérés sous l'action de l'eau, ceci provoque la mise en solution des cations labiles ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ) et la formation de nouvelles phases minérales, dites minéraux secondaires, en général plus stables face à l'altération chimique. Ces minéraux secondaires incluent dans un premier temps les argiles puis dans un second temps les (hydr-)oxydes de fer dans lesquels le fer devient la base même de la structure du réseau et est lié de manière quasi-covalente à des atomes d'oxygènes. Finalement, ce sont ces liaisons chimiques fortes qui assurent sa stabilité, et limitent donc sa dissolution dans l'eau.

Pour les minéraux aluminosilicatés (argiles et feldspaths), le fer peut, comme nous l'avons mentionné, occuper des sites bien distincts selon le minéral. Dans le cas des silicates, on observe que le fer est plus soluble lorsqu'il substitue des ions des sites interfoliaires que lorsqu'il substitue l'aluminium ou le silicium dans la structure même des feuillets. En effet, on sait d'après [Caillière \(1982\)](#) que les liaisons qui unissent les différents éléments dans les feuillets sont partiellement ioniques et partiellement covalentes donc plus forte que les liaisons à caractère strictement ionique qui impliquent les ions interfoliaires. Pour finir, il est très probable que les plus fortes solubilités soient associées à du fer qui se trouve sous la forme d'impureté, généralement des (hydr-)oxydes de fer amorphe, comme l'ont déjà observé [Sofitikis \(2004\)](#) et [Desboeufs et al. \(2005\)](#).

Afin d'explorer en détail l'hypothèse, dans le cas des minéraux aluminosilicatés, d'une relation entre la situation du fer dans la structure cristalline et sa solubilité dans l'eau, j'ai effectué des études comparatives de solubilité inter-élémentaire. J'ai donc choisi certains éléments capables de décrire un site précis dans la structure :

- l'aluminium et le silicium et dans certains cas le magnésium pour tracer la solubilité des éléments qui occupent les sites octaédriques et tétraédriques des feuillets
- le potassium, le calcium et/ou le sodium pour évaluer la solubilité des ions qui occupent les sites interfoliaires.

Pour chaque minéral, les rapports entre la solubilité des principaux éléments qui le composent et la solubilité du fer ont été reportés dans le **tableau 3.8** ci-dessous.

	ions des feuillettes	Ions interfoliaires	situation du fer	Rapport de solubilité					
				Al/Fe	Si/Fe	Mg/Fe	K/Fe	Na/Fe	Ca/Fe
Montmorillonite	Si/Al/Mg	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	feuillet	<LD	0,02	5	-	40	30
vermiculite	Mg/Fe/Al	H <sub>2</sub> O		0,4	-	2			
Beidellite	Al/Si	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>		3	2,5	-	-	15	240
Nontronite	Fe/Si/Al	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>		3	0,3	-	-	<LD	300
Illite 1	Al/Si	K <sup>+</sup>	Interfoliaire (+feuillet)	0,1	0,07	-	2	-	-
Illite 2				0,1	0,03	-	3	-	-
Kaolinite	Al/Si	OH <sup>-</sup>	Impureté (+ feuillet)	0,1	0,09	-	-	-	-
Oligoclase	Al/Si	Ca <sup>2+</sup> /Na <sup>+</sup>	Impureté (+ feuillet)	0,02	<LD	-	<LD	<LD	0,15
orthose	Al/Si	K <sup>+</sup>		0,1	0,02	-	1	-	-

**Tableau 3.8 : Comparaison de la solubilité du fer avec les autres éléments qui composent les minéraux** (sur fond gris : rapports de solubilité les plus proches de 1).

Les rapports de solubilité reportés dans le **tableau 3.8** vont permettre d'identifier facilement les éléments qui présentent une solubilité proche de celle du fer. Un rapport proche de 1, considérant une marge de 0,3 à 5, signifiera que la solubilité du fer est équivalente à celle de l'élément comparé. Ainsi, dans le cas des smectites (montmorillonite, beidellite et nontronite) et de la vermiculite, on observe que le fer se dissout plutôt comme les éléments qui composent les feuillets (Si, Al, ou Mg pour la montmorillonite et la vermiculite) alors que dans le cas des illites et de l'orthose, on note plutôt une similitude avec le potassium, élément qui assure la liaison entre les feuillets. Ces résultats mettent en évidence que la solubilité du fer est toujours proche des éléments qu'il substitue dans le réseau cristallin. On note d'ailleurs que la solubilité des éléments qui composent les feuillets (Si, Al et Mg) est toujours plus faible que celles des autres éléments. Ces résultats reflètent donc aussi la plus grande mobilité des ions interfoliaires par rapport aux ions des feuillets.

Cependant, il faut discuter du cas de la kaolinite et des feldspaths où le fer n'est pas un constituant connu du réseau. Pour la kaolinite et l'oligoclase, on note que la solubilité du fer est toujours beaucoup plus élevée (d'un facteur 10 au minimum) que celles des autres éléments de ce minéral. Ces résultats tendent donc à confirmer l'hypothèse que le fer dissous

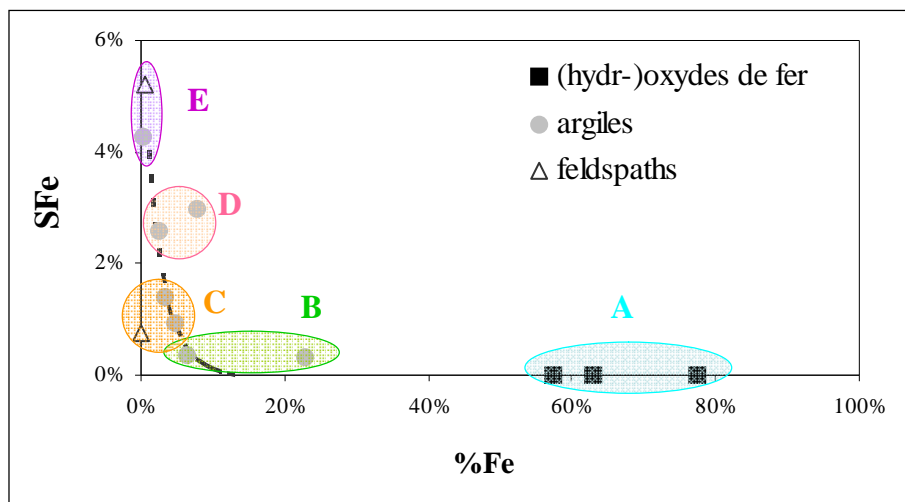
provient d'impuretés solubles. En ce qui concerne l'orthose, on voit que la solubilité du fer est relativement proche de celle du potassium et laisse croire que le fer substitue ces ions dans la structure du réseau, tout comme les illites.

Finalement, il est possible de classer l'ensemble des minéraux de cette étude selon les 3 critères, concernant le fer, dont nous venons de discuter : sa solubilité, sa teneur totale et sa situation dans le minéral. Pour cela, nous avons identifié, avec la [figure 3.10](#), la situation du fer directement sur la courbe qui représente la solubilité du fer en fonction de la teneur totale. On distingue alors 5 groupes, que l'on dénommera par souci de commodité A, B, C, D et E, qui répondent aux critères suivants :

- **Groupe A**     $\%Fe_s \leq 0,01\%$  : Pour ce groupe qui concerne exclusivement les (hydr-)oxydes de fer, la solubilité du fer est très faible car ils sont bâtis par des structures cristallines très stables où le fer, qui compose plus de la moitié de la masse du minéral, est lié de manière forte à plusieurs atomes d'oxygènes.
- **Groupe B**     $\%Fe_s = 0,34\%$  : Ce groupe est constitué par la beidellite et la nontronite. Le fer est essentiellement sous forme ferrique et substitue les ions aluminium dans les couches octaédriques. Il est lié de manière forte à des atomes d'oxygène qui tissent la structure du réseau. Sa solubilité est donc relativement faible.
- **Groupe C**     $\%Fe_s \approx 1\%$  : correspondant aux illites et à l'orthose. Dans ces minéraux, le fer a tendance à substituer des ions plus mobiles situés dans les niveaux interfoliaires. Sa solubilité est plus élevée que dans le cas d'une substitution dans le feuillet.
- **Groupe D**     $\%Fe_s \approx 3\%$  : La montmorillonite et la vermiculite qui composent ce groupe sont des minéraux dans lesquels le fer substitue des ions magnésium des feuillets. Il est connu que même pris dans les feuillets du réseau, les éléments alcalino-terreux (Mg, Ca, Sr et Ba) sont plus solubles que Si et Al du fait d'un état redox +2 qui leur confère des interactions moins fortes dans les couches octaédriques (Wieland and Stumm, 1992). Ainsi, pour ce groupe, il est probable que l'état redox du fer joue sur sa valeur de solubilité.
- **Groupe E**     $\%Fe_s > 4\%$  : Les minéraux qui composent ce groupe, l'oligoclase et la kaolinite, présentent les plus fortes solubilités en fer. Dans ces minéraux, on sait que le



fer peut être présent en tant qu'impureté, comme des (hydr-)oxydes de fer amorphes. Or comme ces composés sont solubles dans l'eau, c'est eux qui contribuent sans doute à la majorité du fer dissous et qui expliquent la valeur de solubilité observée.



**Figure 3.10 : Courbe de solubilité du fer en fonction de sa teneur totale sur laquelle ont été distingués les différents groupes identifiés reliant solubilité du fer et situation minéralogique.**

Il est intéressant de noter à ce niveau que, dans le contexte atmosphérique, certaines études mettent en évidence le même type de tendance où la solubilité du fer augmente lorsque ses teneurs atmosphériques diminuent (Zhuang et al., 1992b ; Chen et Siefert, 2004 ; Baker et al., 2006a). En général, les auteurs expliquent cette tendance par l'origine du fer qui diffère selon ses teneurs atmosphériques (voir chapitre 1 §2.3.1). Cependant, Desboeufs et al. (2005) ont mis en évidence qu'il ne s'agit pas à proprement dit de l'origine de l'aérosol mais plutôt du type de liaison dans lesquelles le fer est impliqué. On sait que pour des aérosols anthropiques, le fer est essentiellement présent sous la forme de particules amorphes très solubles à l'opposé du fer contenu dans les aérosols terrigènes qui est impliqué dans des réseaux bien cristallisés et donc est beaucoup moins soluble. Nos résultats vont donc dans le sens de ceux de Desboeufs et al. (2005) et suggèrent, en plus, qu'une tendance à la diminution de la solubilité avec l'augmentation des teneurs en fer est aussi observable dans le cas exclusif d'aérosols d'origine désertique, en considérant que la variabilité, même très faible de la teneur en fer dans ce type d'aérosols est directement liée à sa composition minéralogique.

*Pour résumer, nous avons tout d'abord démontré que les différences de solubilité du fer observées sur les minéraux que nous avons étudiés ne pouvaient pas s'expliquer par la*

différence de surface spécifique. En se basant sur le fait que les teneurs totales en fer sont un bon indicateur de la situation du fer dans les minéraux, ces travaux mettent en évidence que la solubilité du fer est liée à la nature des liaisons chimiques dans lesquelles il est impliqué. Ainsi, à partir de ces observations, il est possible d'interpréter l'allure de la courbe de la *figure 3.9*, comme un effet de la situation du fer dans la structure des réseaux cristallins. En plus de sa solubilité, nous avons vu dans le *chapitre 1* que l'état redox du fer dissous est un paramètre à prendre en compte d'un point de vue de la biodisponibilité. En conséquence, j'ai également cherché à mettre en évidence un lien potentiel entre l'état redox du fer dissous et sa situation minéralogique.

## 2.4 Relation entre minéralogie et spéciation redox du fer ?

Les résultats des mesures de spéciation redox du fer dissous indiquent, de manière générale, que le %Fe(II) en phase aqueuse est plus faible pour les (hydr-)oxydes de fer que pour les aluminosilicates. Sur cette base, j'ai examiné la spéciation redox du fer en fonction des groupes minéralogiques (A, B, C, D et E) identifiés précédemment et classés selon la valeur de solubilité du fer.

Pour cela, j'ai reporté sur la *figure 3.11*, la solubilité du fer en fonction de sa spéciation en phase dissoute. Sur cette figure, les différents points sont identifiés en fonction de leur appartenance aux groupes (A,B,C,D et E). Si on exclut le groupe E (en bleu), on observe une tendance qui consiste en une augmentation du %Fe(II)<sub>aq</sub> avec la solubilité du fer. Afin d'examiner en détail ce lien entre solubilité et spéciation redox du fer dissous, la discussion va être menée groupe par groupe avec l'aide des données dont nous disposons sur l'état du fer au sein de la phase solide (situation minéralogique et état redox).

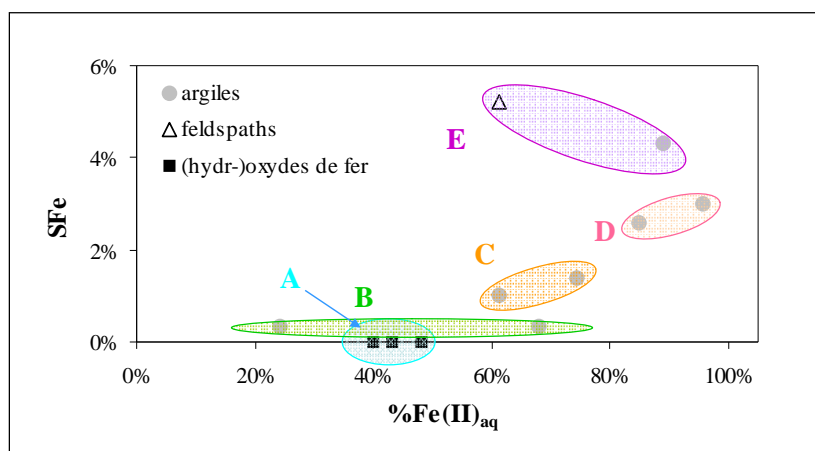


Figure 3.11 : Solubilité du fer en fonction du %Fe(II)<sub>aq</sub> pour les minéraux distingués selon les groupes identifiés reliant solubilité du fer et situation minéralogique.

- **Groupe A** ((hydr-)oxyde de fer) : Bien que dans ces minéraux, le fer soit quasi-exclusivement à l'état oxydé, en phase dissoute, environ 44% du fer dissous est sous la forme de Fe(II). On note que quelque soit le minéral considéré dans ce groupe, la variabilité de ce paramètre est réduite ( $44 \pm 4\%$ ). Comme la spéciation redox du fer dissous ne correspond pas à celle du fer à l'état solide, on a forcément un changement de l'état redox du fer au cours de la dissolution. 2 hypothèses peuvent être émise : soit la dissolution est de type réductive sous nos conditions expérimentales, soit le fer est soumis à des réactions d'oxydoréduction une fois en phase dissoute. Comme la composition de la phase aqueuse est peu affectée par la dissolution de ces minéraux en comparaison des minéraux silicatés, seul du fer et du manganèse, à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g.L}^{-1}$ , ont été détectés par analyse ICP-AES, il est plus probable que ce soient les ions nitrates, présents en forte quantité qui agissent sur l'état redox du fer.
  
- **Groupe B** (nontronite et Beidellite) : Pour ces deux minéraux, la spéciation redox du fer dissous est très différente. Le  $\%\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  est égale à 24% pour la nontronite et à 68% pour la beidellite. Dans ces deux minéraux, la spéciation redox du fer solide n'a pas été quantifiée dans le cadre de ces travaux, mais d'après les informations de la littérature, on sait qu'il substitue  $\text{Al}^{3+}$  dans la structure du feuillet et qu'il devrait donc majoritairement être sous la forme de Fe(III). Comme la structure de ces minéraux est identique, le mécanisme de dissolution devrait être équivalent et comme l'état du fer dans ces deux minéraux est tout à fait similaire, il est peu probable que la variabilité de la spéciation en phase dissoute soit directement liée à ce paramètre intrinsèque. Ceci implique donc que c'est en phase aqueuse que tout va se jouer. Comme à l'état initial, les phases aqueuses sont identiques (eau MilliQ acidifiée), c'est à la composition chimique de la phase aqueuse mesurée après l'expérience de dissolution que je me suis intéressée. Les analyses montrent que pour la beidellite, les concentrations en éléments métalliques dissous sont environ 100 fois plus importantes que pour la nontronite. Or, on sait que certains éléments, et notamment le cuivre et le manganèse, peuvent influencer la spéciation du fer (voir annexe 1). Cependant, comme pour ces deux minéraux, les concentrations en cuivre sont inférieures à la limite de détection de la méthode, il n'est donc pas possible d'estimer ici le rôle combiné de ces deux composés sur la spéciation redox du fer.

- **Groupe C** (illite1 et 2) : Le  $\%Fe(II)_{aq}$  mesuré après la dissolution de ces deux minéraux est assez proche et vaut en moyenne  $68 \pm 9\%$ . Ici, le fer substitue des ions interfoliaires et est en grande partie sous la forme de Fe(III). Dans l'illite 1, nous avons pu mesurer que seul 15% du fer est sous forme réduite. Par rapport aux minéraux des groupes A et B, le  $\%Fe(II)$  est sûrement plus fort, ce qui expliquerait qu'il le soit également en phase dissoute. Toutefois, ce qu'il faut vraiment retenir, c'est qu'on arrive toujours à la même conclusion, qui implique que la phase aqueuse joue un rôle important en favorisant la forme réduite du fer.
- **Groupe D** (vermiculite et montmorillonite) : Dans ces minéraux, le fer est dans la même situation que dans les minéraux du groupe B et pourtant sa solubilité y est plus élevée. Comme dans ces minéraux, une partie du fer est à l'état ferreux contrairement aux minéraux du groupe B, en substitution des ions  $Mg^{2+}$ , il est probable que ce soit la plus forte labilité du fer réduit qui induit une solubilité globale plus forte. Cette hypothèse est appuyée par les mesures de spéciation redox en phase dissoute qui montre qu'en moyenne  $90 \pm 8\%$  du fer est sous la forme de Fe(II).
- **Groupe E** (kaolinite et oligoclase) : Comme cela a été mentionné auparavant, ces deux minéraux constituent une exception par rapport à la tendance décrite sur la [figure 3.11](#) (augmentation de la SFe corrélée à une augmentation du  $\%Fe(II)$ ). Cette exception suggère que, dans le cas où le fer dissous est issu d'impuretés amorphes, la solubilité est indépendante de l'état redox du fer. Dans ce cas précis de minéral amorphe, il est difficile d'établir un lien entre l'état redox du fer solide et dissous car nous n'avons aucune idée de son état dans l'oligoclase.

D'un point de vue global, il est possible d'effectuer un classement grossier, par ordre croissant du  $\%Fe(II)$  à l'état dissous comme suit :

Ce résultat combiné avec des données de la littérature montrent qu'à l'exception des minéraux du groupe E plus le fer est à l'état réduit dans le solide, plus le  $\%Fe(II)_{aq}$  est grand. Le classement effectué reflète donc également la spéciation redox du fer à l'état solide. Il existe donc bien un lien entre l'état redox du fer solide et du fer dissous (cf [figure 3.12](#)) comme l'avait suggéré [Sofitikis \(2004\)](#).

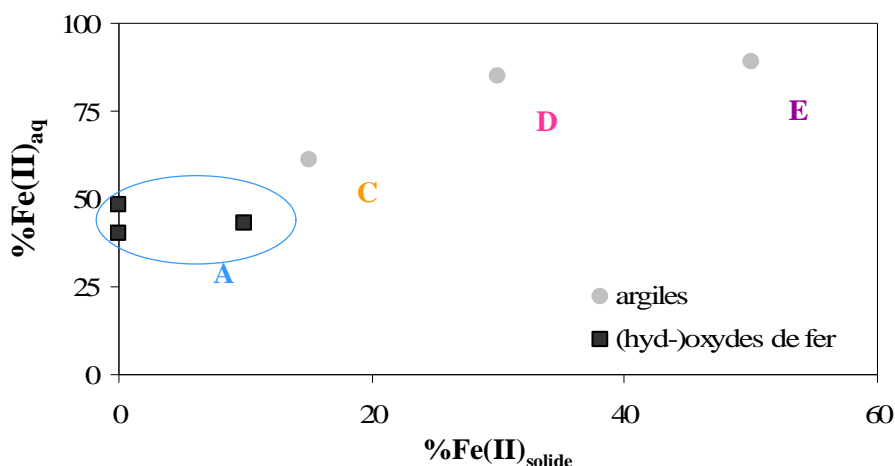


Figure 3.12 : Etat redox du fer dissous en fonction de son état redox en phase solide.

Au final, comme on observe d'une part une corrélation entre état redox du fer dissous et du fer solide et d'autre part une corrélation entre le  $\%Fe(II)_{aq}$  et la solubilité du fer, on peut conclure que la spéciation redox du fer dissous est en partie liée à la situation minéralogique du fer. Toutefois, nous avons vu que la phase aqueuse joue sans doute un rôle important sur la spéciation redox du fer dissous car même lorsque le fer est exclusivement sous forme de  $Fe(III)$  dans le solide, il ne représente jamais plus de 60% du fer en phase dissoute. Suite à ces observations, deux hypothèses peuvent alors être énoncées. (i) La première suggère que le fer change d'état redox une fois qu'il a été libéré en phase aqueuse. Ce point a déjà été discuté par Sofikitis (2004). Cet auteur montre que la présence, même infime de certains éléments comme le cuivre ou le manganèse, peut faire évoluer l'état redox du fer une fois qu'il passe en phase dissoute. Ici, comme les teneurs en cuivre sont systématiquement sous la limite de détection de la méthode de mesure, nous n'avons pas pu quantifier le rôle de cet élément sur le cycle redox du fer. (ii) La seconde hypothèse suggère, à l'encontre de notre hypothèse de départ, que la dissolution est réductive sous nos conditions expérimentales. Ceci implique que les ions nitrates interviennent sur le mécanisme de dissolution. Sur ce constat, j'ai réalisé une deuxième série d'expériences pour lesquelles j'ai étudié l'impact de la phase aqueuse, et notamment de l'acide utilisé, sur la solubilité et la spéciation redox du fer.

### 3 DISSOLUTION DU FER : IMPACT DES PARAMETRES « EXTERIEURS »

Les expériences de dissolution présentées dans cette section ont été réalisées au laboratoire ELICO (Ecosystèmes Littoraux et Côtiers) de Wimereux avec la collaboration de Laure Aimoz qui étudiait en parallèle la composition isotopique du fer dissous notamment pour

mettre en évidence l'existence potentiel d'un lien entre la spéciation redox du fer et sa composition isotopique. Les conditions opératoires ont donc été fixées après discussion pour satisfaire l'ensemble des besoins en vue de ces deux types d'analyses.

### 3.1 Choix des conditions opératoires

Afin d'étudier l'impact des facteurs extérieurs, il est primordial de travailler avec une phase solide identique. Pour ces expériences, nous avons choisi d'étudier la dissolution d'un (hydr-)oxydes de fer comme point de départ car ce sont les minéraux pour lesquels les processus de dissolution du fer ont déjà été largement étudiés. Or, comme parmi ces minéraux, seule l'hématite 2, de l'IRD, était disponible en quantité suffisante, nous l'avons choisie pour mener cette étude.

D'après la littérature, on sait que pour les (hydr-)oxydes de fer, il existe au moins trois processus de dissolution bien distinct décrit comme suit (Sulzberger et al., 1989 et Hering et Stumm, 1990):

- **La dissolution par protonation**, pour laquelle, seuls les protons vont influencer sur la solubilité du fer. Ce processus de dissolution est donc intimement lié au pH de la solution aqueuse qui va influencer de manière marquée la solubilité du fer, par contre, il ne devrait pas jouer sur l'état redox du fer et on devrait en toute logique trouver le même %Fe(II) dans la phase solide et dissoute.
- **La dissolution par complexation** engendrée par la présence de ligands, généralement organiques (comme l'ascorbate, le citrate ou l'oxalate) (cf chapitre 1§2.2.5). On sait que, pour les (hydr-)oxydes de fer, ce type de dissolution engendre des solubilités beaucoup plus élevées que dans le cas de dissolution par protonation.
- **La dissolution photochimique réductive en présence de ligand organique et de lumière** : En présence d'oxalates, la dissolution des (hydr)oxydes de fer induite par la lumière devient réductive. Une partie du Fe(III) est réduit au cours de la dissolution. Ceci a pour effet d'accroître la vitesse de dissolution ce qui se traduit, sous certaines conditions, par une dissolution photo-induite des hydroxydes de fer (III) selon un processus autocatalytique.

A partir de là, nous avons imaginé plusieurs séries d'expériences pour répondre à deux objectifs précis : (i) D'une part, j'ai voulu évaluer l'impact de l'acide nitrique choisi pour les

expériences de dissolutions précédente. Pour cela, nous avons choisi de mener des expériences dans des conditions strictement non réductrices où la dissolution répond uniquement à un processus de protonation. (ii) Puis, comme, d'après la littérature, on sait que la présence de ligands ou de lumière peut affecter de manière significative la dissolution des (hydr-)oxydes de fer, j'ai voulu vérifier si dans des conditions de dissolution par complexation ou photo-induite la solubilité du fer issu de ces minéraux pouvait concurrencer celles des minéraux silicatés.

Nous avons donc choisi d'effectuer trois séries d'expériences pour reproduire chacun de ces mécanismes de dissolution :

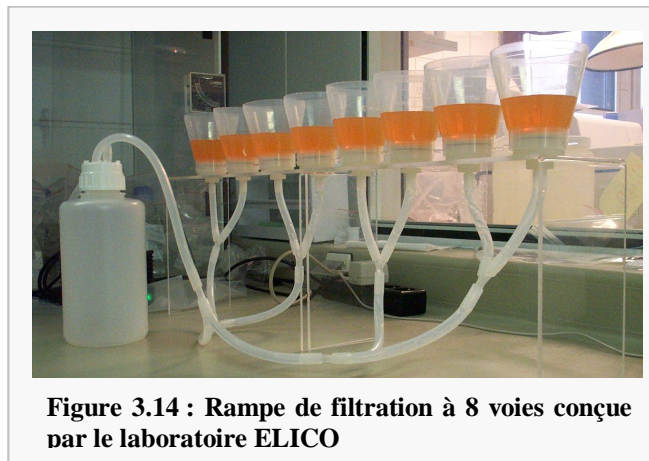
- La première série d'expériences sera l'expérience de référence pour laquelle la dissolution sera exclusivement influencée par la présence de protons. Dans ce cas, le choix de l'acide s'est porté sur l'acide perchlorique. Même si cet acide ne se trouve pas dans la phase aqueuse atmosphérique, il a été choisi car les ions perchlorates ne sont pas de bons échangeurs d'électrons, et permettent donc d'effectuer les expériences dans des conditions strictement non réductrices au contraire de l'acide nitrique qui pourrait intervenir dans des réactions. Au final, il sera donc possible d'évaluer l'effet des ions nitrates, par comparaison, sur la solubilité et la spéciation redox du fer et donc sur les conditions réductrices ou non des expériences précédentes.
- Pour la seconde série d'expérience, visant à étudier l'effet de la dissolution par complexation, nous avons ajouté dans la phase aqueuse de l'acide oxalique qui est le ligand organique le plus courant dans l'atmosphère. De plus, cet acide faible n'engendre pas de dissolution réductive. La concentration en oxalate a été fixée à  $10^{-5}$  M, concentration typique des phases aqueuses atmosphériques (Kawamura et al., 1996 ; Sempere et al., 1996)



**Figure 3.13 : Réacteur de dissolution utilisé pour les expériences réalisées sous irradiation**

- La troisième série, toujours en présence d'acide oxalique (à  $10^{-5}$  M), a été accomplie sous éclaircissement (voir figure 3.13). La source de lumière, amenée au dessus du

réacteur à l'aide d'une fibre optique, a été choisie dans le but de reproduire le plus fidèlement possible le spectre solaire. Pour cela nous avons choisi une lampe à arc Xénon qui a déjà été utilisée dans ce but au LISA (cf Velay, 2006).



**Figure 3.14 : Rampe de filtration à 8 voies conçue par le laboratoire ELICO**

De plus, par rapport aux expériences précédentes, il fallait prendre en compte une contrainte supplémentaire liée à la mesure isotopique du fer. En effet, pour ce type de mesure, il est indispensable d'avoir suffisamment de fer dissous en phase aqueuse pour dépasser les seuils de détection. Les expériences ont donc été réalisées à pH 2 afin de respecter les

conditions précédentes mais par contre dans 1L de solution, contrairement à celles décrites précédemment où nous travaillions avec 250mL. La charge particulaire a été adaptée afin d'avoir au final des quantités de fer dissous suffisantes. Selon la série d'expérience, nous avons travaillé à 25 ou à 50mg/l, or, dans cette gamme et avec nos conditions expérimentales, on peut considérer que la charge particulaire n'affectera pas les valeurs de solubilité (voir chapitre 1§2.2.3). Dans le cadre d'une étude de solubilité cinétique, il est nécessaire que le temps de filtration soit le plus court possible, or la filtration d'1L de solution nécessite plusieurs dizaines de minutes avec les systèmes de filtration disponibles au LISA. Pour remédier à ce problème, nous avons utilisé une rampe de filtration (cf figure 3.14) réalisée par le laboratoire ELICO qui nous permettait de filtrer 1L de solution en moins de 3min. Par contre ce type de montage apporte également un inconvénient, notamment pour les comparaisons avec les expériences précédentes. En effet, ce système a été prévu pour des filtres en acétate de cellulose de porosité 0,4 $\mu$ m. La nature différente du filtre ne devrait pas avoir d'impact sur les mesures mais par contre la taille des pores plus grande pour ces expériences implique forcément que les solubilités observées seront surestimées par rapport aux expériences effectuées au LISA sur des filtres de porosité à 0,2 $\mu$ m.

Pour résumer le tableau 3.9 indique les conditions expérimentales que nous avons choisies pour ces séries d'expériences de dissolution de l'hématite 2:



	acide (pH 2)	oxalates	lumière	Charge particulaire (mg/l)
Expériences 1	HClO <sub>4</sub>	non	non	50
Expériences 2	HClO <sub>4</sub>	oui	non	25
Expériences 3	HClO <sub>4</sub>	oui	oui	25

Tableau 3.9 : Conditions expérimentales des 3 séries d'expériences visant à étudier la cinétique de dissolution du fer ainsi que l'évolution de la spéciation redox.

### 3.2 Résultats et discussion

Pour commencer, nous allons comparer les résultats des expériences de la série 1 obtenus après 60min de contact à ceux décrit précédemment pour la dissolution des (hydr-)oxydes de fer afin de d'étudier l'impact des ions nitrates présents en phase aqueuse.

	Exp. n°	Acide (pH 2)	Charge particulaire (mg.L <sup>-1</sup> )	Porosité du filtre (µm)	SFe	%Fe(II) <sub>aq</sub>
LISA	-	HNO <sub>3</sub>	40	0,2	0,010 ± 0,003	48 ± 5
	1		50		0,025 ± 0,003	15 ± 5
ELICO	2	HClO <sub>4</sub>		0,4	0,20 ± 0,2	20 ± 5
	3		25		1,1 ± 0,2	41 ± 5

Tableau 3.10 : Résultats obtenus pour les expériences effectuées au LISA et à ELICO sur la solubilité et la spéciation redox du fer de l'hématite 2.

On observe que sous les conditions opératoires des expériences menées à Wimereux, la valeur de solubilité du fer est 2,5 fois plus élevée. Cette différence peut être attribué, tout du moins en partie, à la porosité des filtres. Toutefois, on ne peut pas exclure que les contre-ions de l'acide utilisé n'affectent pas la solubilité du fer.

Sur l'état redox du fer, on voit une nette différence entre les deux types d'expérience. Dans le cas où les conditions de la phase aqueuse assurent un système non réducteur (ions perchlorate) le %Fe(II) dissous est environ 3 fois plus faible qu'en présence d'acide nitrique. Ces résultats suggèrent, si on considère que, contrairement à la solubilité, la spéciation redox du fer est indépendante de la porosité du filtre, que dans le cas des (hydr-)oxydes de fer, représentés ici par l'hématite 2, la spéciation redox du fer dissous est fortement influencée par les ions nitrates qui contribuent de manière significatives à augmenter le %Fe(II). Ces résultats vont à l'encontre d'une étude très récente, de [Cwiertny et al. \(2008\)](#), qui suggèrent que les ions nitrates favoriseraient la présence de Fe(III). Leur conclusions sont basées sur des résultats qui montrent qu'avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, le %Fe(II) est plus important qu'avec de l'acide nitrique. Or, il me semble que sur la seule base de ces résultats, les conclusions proposées par les auteurs sont sujets à controverse, surtout sachant que les

ions sulfates sont plus réactifs vis-à-vis du fer que les ions nitrates. En effet d'après [Deguillaume et al., 2004](#) et [Grgic et al., 1999](#) les ions nitrates ne sont pas connus pour intervenir dans les réactions d'oxydo-réduction entre le Fe(II) et le Fe(III) en comparaison des sulfates ([Grgic et al., 1999](#)). Au final, ces résultats tendent donc à confirmer que les expériences de la section précédente ont été menées dans des conditions réductrices contrairement à ce que l'on pouvait penser à priori.

En présence d'ions oxalates, la solubilité du fer est plus élevée que celle obtenue pour les expériences de références ( $\text{HClO}_4$  seul), d'un facteur 8 et d'un facteur 40 sous irradiation. La solubilité de l'hématite, atteint 1,1% dans ces conditions optimales. Si l'on considère que l'augmentation de la solubilité en présence d'oxalates et de lumière est la même quelques soient les conditions opératoires, la solubilité de l'hématite 2 atteindrait 0,08% avec des ions oxalates et 0,4% avec des oxalates sous irradiation sous les conditions des expériences réalisées au LISA ( $\text{HNO}_3$ , Charge particulaire de 40mg/L, porosité du filtre 0,2 $\mu\text{m}$ ). On peut alors comparer ces valeurs avec celles des autres minéraux. En présence d'oxalates, la solubilité de l'hématite reste inférieure à celles des minéraux aluminosilicatés et sous irradiation, est de l'ordre de grandeur des minéraux aluminosilicatés les moins solubles ( $\text{SFe}=0,34\%$ ) du groupe B composé par les smectites nontronite et beidellite. Même dans des conditions optimales, il semble donc que les (hydr-)oxydes de fer, qui représentent, rappelons le, environ la moitié du fer des aérosols, soient toujours moins solubles que les principaux minéraux aluminosilicatés qui contiennent l'autre moitié du fer (illite, montmorillonite et feldspaths).

Le  $\%\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  n'est pas significativement affecté par la présence des oxalates, il passe de  $15\pm 5\%$ , en milieu non réducteur, à  $19\pm 5\%$  en présence d'oxalates. Par contre, en présence de lumière, le  $\%\text{Fe(II)}_{\text{aq}}$  est plus élevé et atteint une valeur de  $41\pm 5\%$ . Ces résultats sont en accord avec les mécanismes de dissolution, décrits par [Sulzberger et al.\(1989\)](#), qui indiquent, qu'en présence d'oxalates, la dissolution des (hydr-)oxydes de fer n'engendre pas de changement de l'état redox du fer contrairement à une dissolution réalisée sous irradiation, toujours en présence d'oxalates. Lors de la dissolution des (hydr)oxydes de fer induite par la lumière, différents modes réactionnels peuvent être impliqués selon [Sulzberger et al., 1989](#) : on a soit (i) une réduction photochimique du Fe(III) de surface en Fe(II) de surface suivi du détachement de ce dernier, accompagné par l'oxydation de l'espèce donneuse d'électron adsorbée, soit (ii) une photolyse des complexes Fe(III)-oxalate dissous entraînant une augmentation de la concentration de Fe(II) en solution. Dans le premier cas, il est probable

que selon la nature du minéral, l'impact des oxalates sur la solubilité et/ou la spéciation redox ne soit pas le même, par contre dans le second cas, comme le changement redox s'effectue en phase dissoute, on s'attend à observer le même effet quelque soit l'origine du fer dissous. Ainsi, on s'attend à ce que la spéciation redox du fer soit surtout contrôlée par des facteurs extérieurs, telle la composition chimique de la phase aqueuse ou l'irradiation, que par la nature même du solide. Toutefois, pour confirmer ce point, il serait nécessaire d'étudier, dans les mêmes conditions, l'impact des ions oxalates, avec ou sans irradiation sur l'ensemble des minéraux qui composent l'aérosol désertique.

*Finalement cette deuxième série d'expériences de dissolution réalisée au laboratoire ELICO de Wimereux met en avant deux choses : (i) d'une part, le %Fe(II) en phase dissoute est plutôt influencé par les facteurs extérieurs, et notamment par l'irradiation, que par les paramètres intrinsèques à la phase solide, et (ii) d'autre part, la solubilité du fer des (hydr-)oxyde de fer, n'atteint pas celles des principaux minéraux aluminosilicatés qui composent l'aérosol terrigène même dans des conditions favorables de dissolution réductive photo-induite.*

## 4 CONCLUSION DU CHAPITRE

### 4.1 Bilan de l'étude de processus : paramètres intrinsèques et extrinsèques

Afin d'appréhender l'effet de la composition minéralogique de l'aérosol désertique sur la solubilité du fer et sa spéciation redox en phase dissoute, des expériences de dissolution, à partir de minéraux purs qui composent les aérosols terrigènes, ont été réalisées avec une eau de pluie simulée composée d'eau MilliQ acidifiée à pH 2 avec  $\text{HNO}_3$ . Suite à cette première série d'expériences, nous avons vu que la solubilité et la spéciation redox du fer dissous étaient intimement liées aux caractéristiques intrinsèques de la phase solide selon les tendances résumées ci-dessous :

- La nature des liaisons chimiques, qui impliquent le fer dans le réseau cristallin du minéral, entraîne une plus forte solubilité du fer lorsqu'il est issu des aluminosilicates que lorsqu'il est issu des (hydr-)oxydes de fer.
- La variabilité de la solubilité du fer des (hydr-)oxydes est assez faible (de 0,003 à 0,01%) et semble être plutôt liée à des paramètres physiques, telle la surface spécifique du solide, à l'opposé des minéraux silicatés.

- Pour les minéraux silicatés, la gamme de solubilité du fer est plus large (de 0,34 à 5,20%) et est associée à des paramètres intrinsèques d'ordre chimique (nature de la liaison et état redox du fer).
- La dissolution du fer des (hydr)oxydes et sa spéciation redox en phase dissoute sont affectés par la présence de ligands en phase aqueuse et de lumière, mais même dans les meilleures conditions la solubilité reste inférieure à la plupart des minéraux aluminosilicatés qu'on rencontre dans les aérosols désertiques..

Avant de discuter de ces résultats dans un contexte atmosphérique, il est nécessaire de discuter de l'effet du pH qui, lorsqu'il est fixé à 2, ne représente pas de manière optimale les conditions des eaux de pluies naturelles, et particulièrement des pluies influencées par la présence de particules désertiques. Du coup avant de conclure formellement sur la variabilité de la solubilité en fonction de la composition minéralogique, nous allons vérifier ce point. Pour cela, nous disposons des données de [Sofikitis \(2004\)](#) sur l'hématite 2 (GDS29) et la goethite (HS26) qui montrent qu'à pH 2, le fer est environ 8 fois plus soluble qu'à pH 4,7. Pour effectuer la comparaison avec les minéraux aluminosilicatés, j'ai effectué 3 expériences à pH 4,7, avec l'illite 1, la nontronite et l'orthose, appartenant aux groupes B et C présentant les plus faibles solubilités. Entre une dissolution à pH 2 et à pH 4,7, la solubilité diminue d'un facteur 6, 2 et 4 pour respectivement l'illite 1, la nontronite et l'orthose. Selon ces résultats, encore préliminaires, on voit que les pH acide semblent favorisés plus intensément la solubilité des (hydr-)oxydes de fer que celles des minéraux aluminosilicatés. Ceci implique qu'à pH 2, le rapport de solubilité entre (hydr-)oxydes de fer et minéraux aluminosilicatés est surestimé par rapport à un pH fixé à 4,7, typique d'une pluies naturelles.

Finalement, nous avons réussi dans ce chapitre à comprendre un certain nombre de processus qui définissent la valeur de solubilité du fer et sa spéciation redox dans la phase aqueuse. Or, ce qu'il est important de voir au final, c'est comment ces travaux peuvent contribuer à apporter des réponses dans la problématique, que nous avons énoncée dans l'introduction générale et le [chapitre 1](#), sur la «fertilisation des océans par le dépôt de fer terrigène».

#### **4.2 Vers une paramétrisation de la solubilité du fer et de son état redox en solution**

Comme dans beaucoup d'autres domaines, la modélisation est un instrument puissant pour étudier les systèmes environnementaux. Dans notre contexte biogéochimique, cet outil nous

aide à comprendre l'impact de l'apport de fer par les poussières désertiques sur la biologie marine. Cependant, comme il n'existe aucun consensus sur la valeur de solubilité du fer terrigène, les valeurs utilisées dans les modèles sont un facteur d'incertitude important car elles déterminent les quantités de fer biodisponible déposées à l'océan (Fung et al., 2000 ; Archer et Johnson, 2000 ; Aumont et al, 2003 ; Parekh et al, 2004). Certains modèles utilisent une valeur fixe ; Par exemple Gregg et al. (2003) et Christian et al. (2002) considèrent la solubilité du fer terrigène égale respectivement à 1 et 10%, d'autres, tels que Meskhidze et al. (2003 & 2005) ou Fan et al. (2006) se basent sur la constante de solubilité de l'hématite. Or, ce type de paramétrisation ne semble pas des plus satisfaisantes car comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1, la solubilité du fer est très variable dans l'espace et le temps et, d'après les résultats expérimentaux présentés ici, l'hématite n'est pas représentative du fer terrigène, notamment au niveau de sa solubilité.

C'est dans ce cadre que l'étude de la dissolution du fer à partir de minéraux purs reflète son originalité. En effet, cette nouvelle approche, basée sur la composition minéralogique de la particule désertique, initie une nouvelle stratégie pour paramétrer la valeur de la solubilité du fer et notamment sa variabilité dans l'espace et le temps. De plus, l'étude de la spéciation redox du fer au cours de ces expériences pourrait également mener à une paramétrisation initiale de la spéciation redox du fer dissous nécessaire pour ensuite appliquer des modèles cinétiques de réactions d'oxydoréductions.

Pour illustrer et finalement essayer de valider cette nouvelle démarche, j'ai réalisé quelques expériences de dissolution sur des phases solides naturelles, composées donc d'un mélange de minéraux (sols désertiques). Puis, dans un second temps à partir des caractéristiques minéralogiques disponibles sur ces phases solides, j'ai tenté d'évaluer, de manière simple, la solubilité et la spéciation redox du fer dissous grâce aux données acquises aux cours de ces travaux sur les minéraux purs. Finalement, en comparant les valeurs expérimentales à celles obtenues par le calcul, nous allons voir si cette démarche tend à reproduire la réalité dans le cas d'un mélange.

#### *4.2.1 Dissolution dans le cas d'un mélange : cas d'aérosols analogues du Sahel (Niger) et du désert de Gobi (Chine)*

Afin d'effectuer des mesures de solubilité et de spéciation redox du fer dissous dans le cas d'un mélange de minéraux, j'ai choisi comme phase solide des particules de sols collectées dans des régions désertiques émettrices d'aérosols. Ce type de phase solide est couramment

utilisé, notamment au LISA, pour les études de simulation de dissolution de l'aérosol dans la phase aqueuse atmosphérique car elles sont disponibles en grande quantité contrairement aux aérosols. Cependant pour être plus représentatif d'un aérosol, on utilise uniquement la fraction fine, définie comme la fraction granulométrique inférieure à  $20\mu\text{m}$  obtenue après tamisages par voie sèche (Velay, 2006). Parmi les échantillons de sols tamisés disponibles au LISA, j'ai sélectionné un échantillon de sol sahélien collecté au Niger à Banizoumbou ( $13^{\circ}31\text{N}/2^{\circ}38'\text{E}$ ) et un collecté en Chine dans le désert de Gobi ( $39^{\circ}26'\text{N}/105^{\circ}40'\text{E}$ ) car ces deux sols présentent des caractéristiques minéralogiques bien distinctes, comme nous allons le voir. Ces sols, et notamment la fraction granulométrique  $<20\mu\text{m}$ , ont fait l'objet d'une caractérisation complète d'ordre chimique et minéralogique sur laquelle j'ai pu me baser (Lafon, 2004 et Velay, 2006). D'un point de vue chimique, comme ces fractions de sols ont été analysées par SFX (Velay, 2006), on connaît leur composition chimique élémentaire, mais ce qui nous intéresse ici, c'est plutôt leurs propriétés minéralogiques. Pour cela, on dispose, d'une part, d'une analyse qualitative de la composition minéralogique acquise par DRX selon la méthode mise au point par Caquineau (1997) et d'autre part d'une spéciation minéralogique du fer ( $\text{Fe}_{\text{libre}}/\text{Fe}_{\text{structural}}$ ) obtenue grâce à la méthode CBD de Lafon et al., 2004.

D'après les informations sur ces sols, résumées dans le [tableau 3.11](#), on note des différences importantes entre ces deux sols, notamment au niveau de la situation du fer. En effet, bien que les teneurs massiques en fer soient assez proches d'un sol à l'autre, la teneur relative en fer libre est beaucoup plus élevée pour le sol du Niger (75%) que pour le sol de Chine (38%). On a donc des teneurs en (hydr-)oxydes de fer (goethite et hématite) différentes entre ces deux sols. Les teneurs en fer structural dépendent quant à elles des teneurs relatives en minéraux silicatés et notamment des teneurs en illite. Comme le sol de Chine contient plus d'illite (et de feldspaths), on a des teneurs en fer structural plus élevées que dans le sol du Niger (2,5 et 1,4% respectivement).

	Niger	Chine
<b>Composition minéralogique<sup>1</sup></b>		
<b>Quartz</b>	+++	++
<b>calcite</b>		++++
<b>Argiles</b>		
<i>Chlorite</i>		+
<i>Illite</i>	+	+++
<i>Kaolinite</i>	++++	+
<b>Feldspaths</b>	+	++
<b>Situation du fer</b>		
Fe <sub>tot</sub> (%massique) <sup>2</sup>	5,5	4,1
Fe <sub>libre</sub> /Fe <sub>tot</sub> <sup>3</sup>	0,75	0,38

**Tableau 3.11 : Caractéristiques minéralogiques et chimiques des fractions <20µm des sols du Niger et de Chine.** <sup>1</sup>obtenue par DRX ; Le nombre de (+) correspond aux intensités relative des pics évaluées par comparaisons de leurs surfaces (Lafon, 2004) <sup>2</sup> obtenue par SFX par la technique des perles (Velay, 2006) <sup>3</sup>obtenue par la méthode du CBD de Lafon et al., 2004.

Au final, d'après ces observations, on s'attend donc à voir une solubilité de fer plus élevée dans le cas du sol de Chine car la part de fer structural issu des minéraux aluminosilicatés est supérieure à celle issue des (hydr)oxydes de fer. Afin de vérifier cette hypothèse mais aussi de discuter de la spéciation redox du fer dissous, j'ai réalisé, à partir de ces deux phases solides, des expériences de dissolution selon le même protocole que celui utilisé dans le cas des minéraux purs. Les résultats de ces expériences, présentés dans le **tableau 3.12** ci-dessous, montrent effectivement que le fer est plus soluble dans le cas du sol de Chine, ce qui tend à confirmer que la solubilité du fer dépend de sa situation minéralogique et plus particulièrement du rapport entre fer libre et fer structural.

	Niger		Chine	
	Ces travaux pH 2	Velay (2006) pH 4,7	Ces travaux pH 2	Velay (2006) pH 4,7
<b>SFe</b>	0,24%	0,045%	0,72%	0,16%
<b>%Fe(II)<sub>aq</sub></b>	45%	-	65%	-

**Tableau 3.12 : Solubilité et spéciation redox du fer dissous pour des échantillons de sols désertiques (fraction <20µm).** (Ces travaux : pH 2 HNO<sub>3</sub>, charge particulaire 40mg/L, porosité du filtre 0,2µm. Velay, 2006 : pH 4,7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, charge particulaire à 20mg/L, porosité du filtre 0,4µm)

En comparant les valeurs de solubilité obtenues dans ces travaux à celles obtenues par Velay (2006), on note tout d'abord que, comme prévu, et malgré les conditions opératoire



différentes (voir légende du [tableau 3.12](#)), la solubilité du fer est plus forte à pH 2 qu'à pH 4,7. Les rapports de solubilité entre pH 2 et 4,7 de 5.3 et 4.5 respectivement pour le Niger et la Chine, sont d'ailleurs en bon accord avec le rapport moyen estimé précédemment (à 4) pour les aluminosilicates. Ensuite, on observe que la solubilité du fer est toujours plus forte dans le cas du sol de Chine par rapport au sol du Niger. En ce qui concerne la spéciation redox du fer dissous, pour laquelle il était plus difficile de se faire une idée à priori, on voit que le fer dissous issu du sol de Chine est majoritairement sous la forme de Fe(II) contrairement au fer issu du sol du Niger.

A partir de ces données expérimentales, nous allons donc voir si la paramétrisation de la solubilité et de la spéciation redox du fer dissous est envisageable à partir des données individuelles sur chaque minéral qui compose les phases solides d'origine terrigène.

#### *4.2.2 Modélisation de la solubilité et de la spéciation redox du fer dissous*

Idéalement, dans le but d'évaluer la solubilité et la spéciation redox du fer dissous à partir des données sur les minéraux purs obtenues dans cette étude, il serait nécessaire de disposer d'une analyse minéralogique quantitative des phases solides. Or, nous ne disposons ici que d'une analyse qualitative, et il faut noter qu'en général ce type de données est difficile à obtenir sur les échantillons d'aérosols. C'est pourquoi j'ai voulu vérifier, s'il est possible d'évaluer de manière satisfaisante la solubilité, voire la spéciation redox du fer dissous, à partir de la quantification de la part de fer libre et structurale sur des échantillons d'aérosol obtenue grâce à la méthode développée par [Lafon et al. \(2004\)](#) (voir annexe 5).

Afin de simplifier la calcul, j'ai supposé que 100% du fer libre est issu des (hydr-)oxyde de fer, de type goethite et/ou hématite, et que 100% du fer structural est issu de l'illite. A partir de là, il est possible de déterminer facilement la contribution de ces deux types de minéraux sur les quantités totales de fer et au final d'estimer la solubilité et la spéciation redox du fer dissous.

D'après le [tableau 3.13](#), qui détaille les calculs effectués pour évaluer la solubilité et la spéciation redox du fer, on obtient des valeurs de solubilité tout à fait comparables à celles mesurées expérimentalement et qui reflètent de manière très satisfaisante la variabilité entre ces deux phases solides.

Par contre pour le %Fe(II)<sub>aq</sub>, on remarque que même si les calculs donnent des %Fe(II)<sub>aq</sub> du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales, ils ne reproduit pas la variabilité observée expérimentalement. En effet, avec nos hypothèses, on voit que le fer dissous est

essentiellement issu des illites, et donc que son état redox en phase aqueuse reflète majoritairement celui de l'illite quelle que soit la phase solide considérée. Or, dans le cas de la dissolution des sols, même si finalement le fer dissous est essentiellement issu des illites, la composition chimique de la phase aqueuse est forcément différente de celle obtenue suite à la dissolution de l'illite seule. On peut avoir d'une part, par la dissolution des autres minéraux, des éléments dissous capables d'agir sur la spéciation redox du fer, comme le cuivre ou le manganèse et d'autre part, des composés organiques, qu'on ne retrouve que dans les sols, qui eux aussi pourraient influencer l'état redox du fer.

	<b>Fe<sub>tot</sub></b>	<b>fer libre</b>			<b>fer structural</b>			<b>SFe</b>		<b>%Fe(II)<sub>aq</sub></b>	
		total	dissous <sup>1</sup>	réduit <sup>1</sup>	total	Dissous <sup>1</sup>	Réduit <sup>1</sup>	cal.	exp.	cal.	exp.
<b>Niger</b>	5,5	4,1	0,25.10 <sup>-3</sup>	0,11.10 <sup>-3</sup>	1,4	0,017	0,012	<b>0,30%</b>	<b>0,24%</b>	<b>67%</b>	<b>45%</b>
<b>Chine</b>	4,1	1,6	0,093.10 <sup>-3</sup>	0,041.10 <sup>-3</sup>	2,5	0,030	0,020	<b>0,75%</b>	<b>0,72%</b>	<b>67%</b>	<b>65%</b>

**Tableau 3.13 : Paramétrisation de la solubilité et de la spéciation redox du fer dissous, à pH 2, à partir de la quantification en fer libre et en fer structural** (sans unité : valeur en % massique par rapport à la masse totale de l'aérosol). <sup>1</sup> calculé d'après la solubilité moyenne et le %Fe(II) moyen, égale respectivement à 0,006% et 44% pour les (hydr-)oxydes de fer et 1,2% et 68% pour les illites.

Finalement, ces travaux complémentaires montrent que, même dans le cas, plus réel, d'un mélange de minéraux, on observe les mêmes tendances, que celles dégagées à partir de minéraux pur, pour la solubilité du fer qui est beaucoup plus faible pour le fer libre que pour le fer structural. C'est pour cela, qu'on peut imaginer de paramétrer la solubilité du fer des aérosols désertiques à partir des quantifications de fer libre et de fer structural. On note d'ailleurs qu'une telle paramétrisation est adaptée pour les deux échantillons de sol étudiés ici, et pourrait donc au final permettre de refléter de manière assez satisfaisante la variabilité de la solubilité entre différents types d'aérosols désertiques non transportés.

Cependant, ce type de paramétrisation présente un certain nombre de limites, notamment par rapport à l'hypothèse faite qui dit que 100% du fer libre est issu de la goethite et de l'hématite. En effet, on a pu voir dans ce chapitre que certains minéraux silicatés, et notamment la kaolinite et l'oligoclase, pourraient contenir de faibles quantités de fer sous la forme de petites particules de (hydr-)oxyde de fer amorphe. Avec la méthode du CBD, on ne distingue pas le fer libre issu des particules bien cristallisées, de type hématite ou goethite, de celui issu des particules amorphes, considérées comme impureté dans les minéraux silicatés. Or, nous avons vu que lorsque le fer est dans des particules amorphes, sa solubilité est

beaucoup plus élevée (de 3 ordres de grandeur) que lorsqu'il est issu des particules bien cristallisées d'(hydr-)oxyde de fer. Finalement, on s'aperçoit que, même si la majorité du fer libre est issu de l'hématite et de la goethite, faire l'hypothèse que ces minéraux représentent la totalité du fer pourrait induire une sous-estimation de la solubilité du fer libre. La seconde hypothèse selon laquelle le fer structural est issu exclusivement de l'illite peut être adaptée pour affiner l'estimation. Il suffit de prendre en compte, quand cela est possible, la contribution relative de tous les minéraux aluminosilicatés qui contiennent du fer et de leur attribuer une valeur de solubilité.

Finalement, on peut calculer de manière relativement précise, à partir de la composition minéralogique de l'aérosol désertique et des résultats obtenus dans cette étude, la contribution de chaque minéral aux quantités de fer dissous. Pour illustrer cette idée, nous nous sommes basés sur une composition minéralogique moyenne d'un aérosol désertique saharien (voir [figure 3.1](#)). A partir de cette composition minéralogique, nous avons calculé la contribution moyenne pour chaque minéral ou groupe de minéral sur les quantités de fer dissous (voir le [tableau 3.14](#)). Ces calculs permettent de montrer que la contribution aux quantités de fer est largement dominée par l'illite et la montmorillonite et donc qu'il est important de prendre en compte la répartition relative de ces deux minéraux.

	Composition Minéralogie <sup>2</sup> (% massique)	Contribution relative à la quantité totale de fer dissous
<b>Illite</b>	45	<b>67%</b>
<b>Kaolinite</b>	7	<b>2%</b>
<b>montmorillonite</b>	15	<b>28%</b>
<b>Feldspaths</b>	6	<b>3%</b>
<b>(hydr-)oxydes</b>	4	<b>&lt;1%</b>

**Tableau 3.14 : Evaluation de la contribution de chaque minéral aux quantités de fer dissous.** Ces calculs ont été réalisés à partir de la composition moyenne d'un aérosol désertique d'origine saharienne (données de Glaccum & Prospero (1980) ; Johnson (1976) et Avila et al. (1997) et des résultats sur la solubilité des minéraux obtenus dans ces travaux (pH 2, temps de contact 60min ; charge particulaire 40mg/L).

Cependant, comme nous avons vu que la présence d'oxalate et de lumière pouvait favoriser de manière considérable la solubilité de l'hématite, et plus généralement de l'ensemble des (hydr-)oxydes de fer, il est nécessaire de se rendre compte si cela va inverser l'ordre des choses. Malheureusement, l'effet de ces deux paramètres sur la solubilité des minéraux aluminosilicatés n'a pas pu être étudié dans le cadre de cette thèse. On peut donc se placer dans un cas extrême, où on émet l'hypothèse que la solubilité des (hydr-)oxyde de fer est

multipliée par 40, comme nous l'avons mesuré ici, en présence d'oxalates et de lumières contrairement à celle des aluminosilicates qui ne serait pas affectée par ces paramètres, et alors réévaluer la contribution de chaque groupe minéralogique pour les quantité totale de fer dissous. Dans ce cas, la contribution des (hydr-)oxydes de fer passerait à environ 20% du fer total dissous, ce qui reste encore très inférieur à la contribution cumulée de l'illite et la montmorillonite à 80%.

En ce qui concerne l'état redox du fer dissous, nous avons vu qu'une estimation de ce paramètre en fonction de la part de fer libre et de fer structural n'était pas envisageable à ce stade. En effet, il est beaucoup plus difficile d'évaluer l'état redox du fer dissous qui dépend surtout, comme nous l'avons mentionné, de la composition chimique de la phase aqueuse. Or, comme ce paramètre dépend de la nature de la phase solide, il serait nécessaire de prendre en compte l'ensemble des éléments dissous par chaque minéral et d'étudier leur impact sur la spéciation redox du fer. De plus, contrairement aux minéraux purs, les sols et aérosols, peuvent contenir des composés organiques capables eux aussi d'influencer ce paramètre.

Finalement, les résultats obtenus au cours de ces travaux encouragent la réalisation d'expériences supplémentaires sur la dissolution de minéraux purs qui seraient à la base d'une nouvelle stratégie visant notamment à paramétrer la solubilité du fer des aérosols terrigènes mais aussi son état redox une fois dissous en fonction de la composition minéralogique de l'aérosol.

## **CHAPITRE 4 : DISSOLUTION DES ECHANTILLONS**

### **AEROSOLS DESERTIQUES**

Les expériences de dissolution réalisées sur les minéraux purs (cf [chapitre 3](#)) suggèrent que ce sont les propriétés intrinsèques de l'aérosol terrigène, liées à sa composition minéralogique, qui vont, dans un premier temps, déterminer la solubilité du fer et peut-être même sa spéciation redox une fois dissous. Or, nous avons vu, dans le [chapitre 1](#), que cette composition minéralogique est variable dans l'espace et le temps. Comme, d'une part, elle dépend du sol parent d'où les particules sont émises ([Caquineau 1997](#), [Caquineau et al, 2002](#) ; [Moreno et al., 2006](#)), il existe une variabilité liée à l'origine et, d'autre part, comme elle évolue dans l'atmosphère par le biais de divers processus physico-chimiques ([Glaccum et Prospero, 1980](#) ; [Levin et al, 1990](#) ; [Foner et Ganor, 1992](#), [Gibson et al., 2006](#)), il existe également une variabilité liée au transport atmosphérique. D'un autre côté, on sait que la solubilité du fer et sa spéciation redox en phase dissoute ne ont pas fixes dans l'espace et le temps et pour le moment on ne sait pas encore décrire avec précision tous les facteurs qui influencent ces paramètres.

Fortes des conclusions du [chapitre 3](#), j'ai étudié la solubilité et la spéciation redox en phase dissoute du fer issu d'aérosols terrigènes collectés dans diverses régions sources et après leur transport dans l'atmosphère. Pour cela, j'ai participé à plusieurs campagnes de terrain dans la zone Afrique de l'Ouest-Atlantique tropicale (cf [chapitre 2, §2](#)) et grâce à ces campagnes, plus de 500 échantillons d'aérosols ont été collectés, dont plus d'une centaine dédiés aux études de solubilité.

La première étape de ce travail en laboratoire a donc été de choisir le plus judicieusement possible un certain nombre d'échantillons d'aérosols, d'origine terrigène, capables de présenter des caractéristiques minéralogiques différentes. Après avoir isolé un certain nombre d'échantillons, j'ai caractérisé leurs compositions chimiques et minéralogiques, notamment en quantifiant la part de fer libre et de fer structural, et finalement, j'ai mesuré la solubilité et la spéciation redox du fer dissous pour chacun de ces échantillons. Ce sont les 3 étapes de ce travail que nous allons aborder dans ce chapitre.

## 1. BILAN DES CAMPAGNES ET CHOIX DES ECHANTILLONS

Comme le nombre d'échantillons analysables pour la composition minéralogique par DRX était limité et que les expériences de dissolution nécessitent un protocole opératoire relativement long, il était nécessaire de sélectionner, tout d'abord, sur l'ensemble des filtres que je possédais un nombre réduit d'échantillons répondant aux paramètres d'étude fixés. L'objectif étant de mettre en avant, le rôle potentiel de la composition minéralogique de l'aérosol sur la solubilité du fer et sa spéciation redox une fois dissous, il fallait choisir des échantillons d'aérosols désertiques, excluant autant que possible les aérosols de mélange, et recoupant la variabilité de sources sahélo-sahariennes avant et après transport.

Afin de choisir des échantillons majoritairement composés de particules terrigènes, j'ai choisi les échantillons collectés au moment des épisodes de poussières les plus intenses. Pour identifier de tels évènements, il a fallu étudier, au cas par cas, l'ensemble des données disponibles pour chaque campagne de mesures (mesures de terrain, données satellites, rétro-trajectoires des masses d'air). Dans le cas des campagnes réalisées à Banizoumbou, j'ai effectué une identification temporelle précise des évènements car ils ont pu être échantillonnés individuellement. Par contre, comme pour les autres campagnes de mesures, l'échantillonnage d'aérosols était effectué sur des périodes plus longues (24h-72h), les données ont été moyennées sur des pas de temps égaux à celui l'échantillonnage. Finalement, après avoir isolé les échantillons correspondant aux épisodes les plus intenses un certain nombre d'échantillons ont été sélectionnés pour les expériences de dissolution.

### 1.1 AMMA SOP1-2

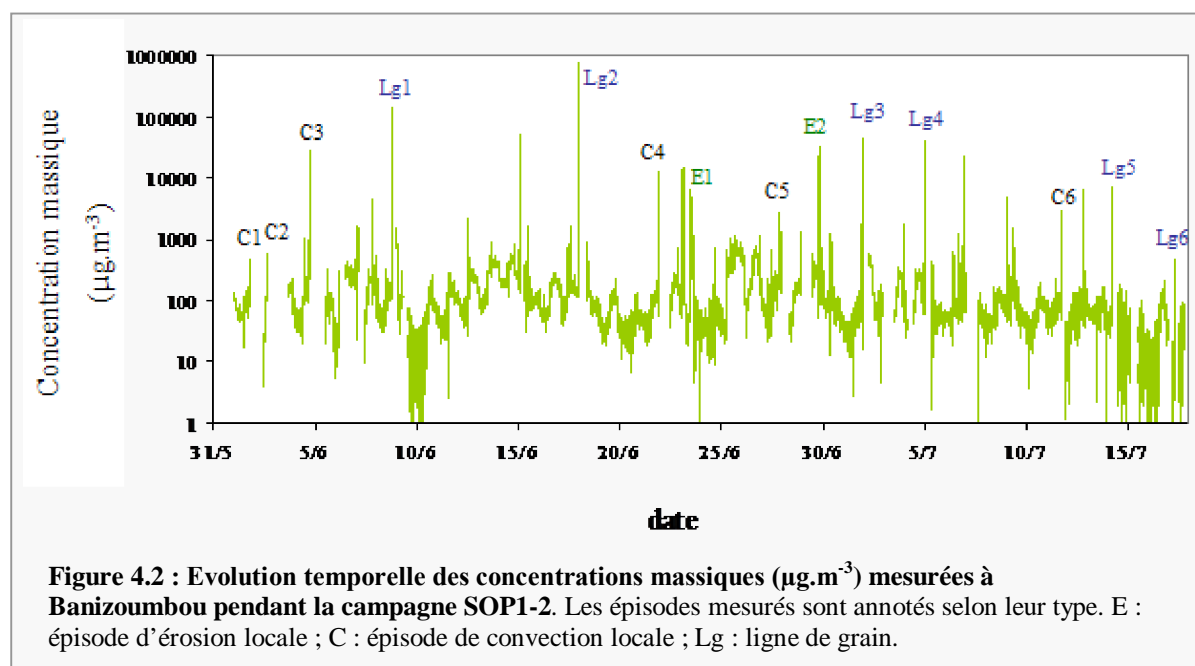
La période d'observation spéciale 1-2 d'AMMA a été réalisée au moment de l'arrivée de la saison des moussons. C'est justement à cette période précise que la région de Banizoumbou, ou plus largement celle du Sahel, devient une source importante d'aérosols terrigènes. La formation de cellules convectives provoque, après une longue période de sécheresse, la mise en suspension d'importante quantité de matière terrigène.

Au cours de cette campagne, nous avons observé des épisodes d'érosion réguliers caractérisés par des échelles spatio-temporelles variables :

- D'une part nous avons observé des épisodes d'érosion courts (<30min) associés soit à de la **convection locale (C)** soit au passage de **lignes de grain (Lg)**. Les lignes de grain sont des phénomènes météorologiques très étendus qui résultent de la formation de nombreuses

cellules convectives organisées en ligne de plusieurs centaines (voir milliers) de kilomètres de long. Lorsque ces lignes se déplacent sur des sols arides, elles provoquent la mise en suspension d'énormes quantités de poussières formant ainsi de véritables murs de poussières de plusieurs centaines de mètres d'altitude (voir [figure 4.1](#)).

- D'autre part nous avons observé des épisodes d'**érosion locale (E)** plus longs (quelques heures) liés simplement à l'augmentation de la vitesse du vent.





Le bruit de fond en concentrations massiques était situé au alentour de  $100\mu\text{g.m}^{-3}$  sur cette période de mesure et, au cours des évènements les plus denses elles augmentaient considérablement, pouvant atteindre parfois des valeurs de l'ordre de  $500\text{ mg.m}^{-3}$  (cf figure 4.2). Parmi les 14 épisodes de poussières que nous avons pu échantillonner, nous avons distingué 2 épisodes associés à de l'érosion locale (E), 6 à de la convection locale (C) et 6 à des lignes de grain (Lg). A cause des contraintes analytiques de la SFX qui exigent que les échantillons contiennent moins de  $500\mu\text{g}$  de matière et de la difficulté d'échantillonnage au cours des évènements intenses, seuls les aérosols émis au cours de 8 des 14 évènements échantillonnés ont pu être analysés chimiquement.

Pour représenter les aérosols à l'émission, j'ai choisi 2 de ces échantillons pour les expériences de dissolution :

- L'échantillon **Ba1\_8** collecté au moment d'un épisode intense de convection locale (C3) caractérisé par des concentrations massiques de l'ordre de  $5\text{ mg.m}^{-3}$  en moyenne
- L'échantillon **Ba1\_37** correspondant à un épisode d'érosion locale (E1) provoqué par le flux de la mousson (vent du Sud) pour lequel les concentrations massiques étaient égales à  $600\mu\text{g.m}^{-3}$  en moyenne.

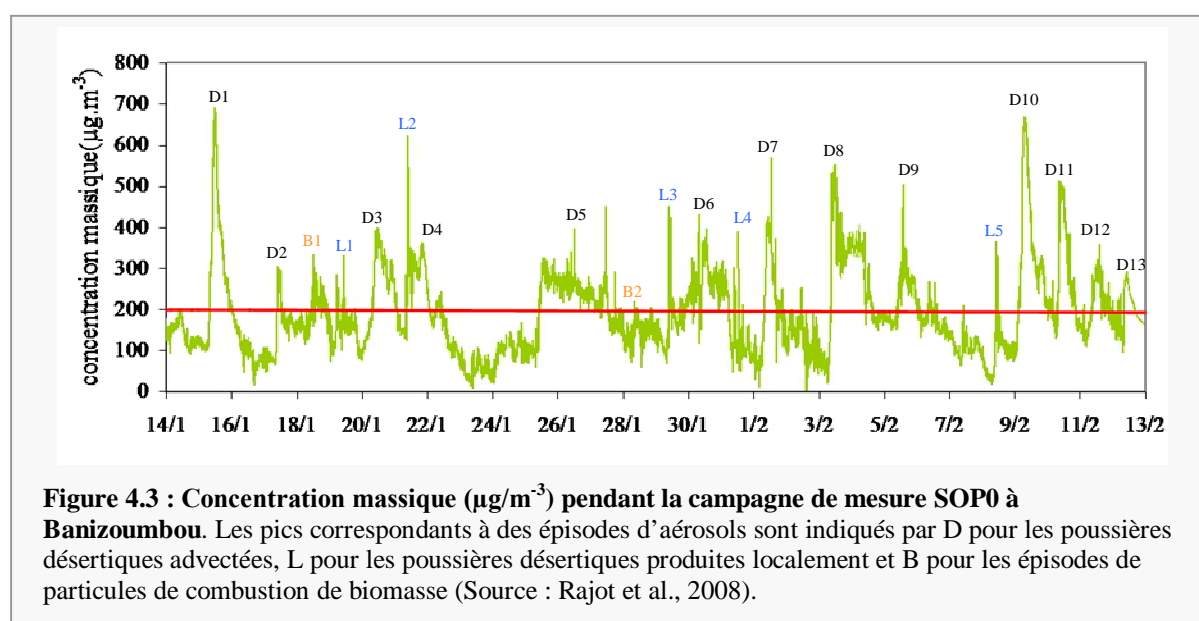
De plus, j'ai choisi un échantillon collecté en dehors des évènements de poussières intenses, le **BA1\_60**, pour caractériser les aérosols de bruit de fond de cette région pendant la période de mousson.

## 1.2 AMMA SOP0

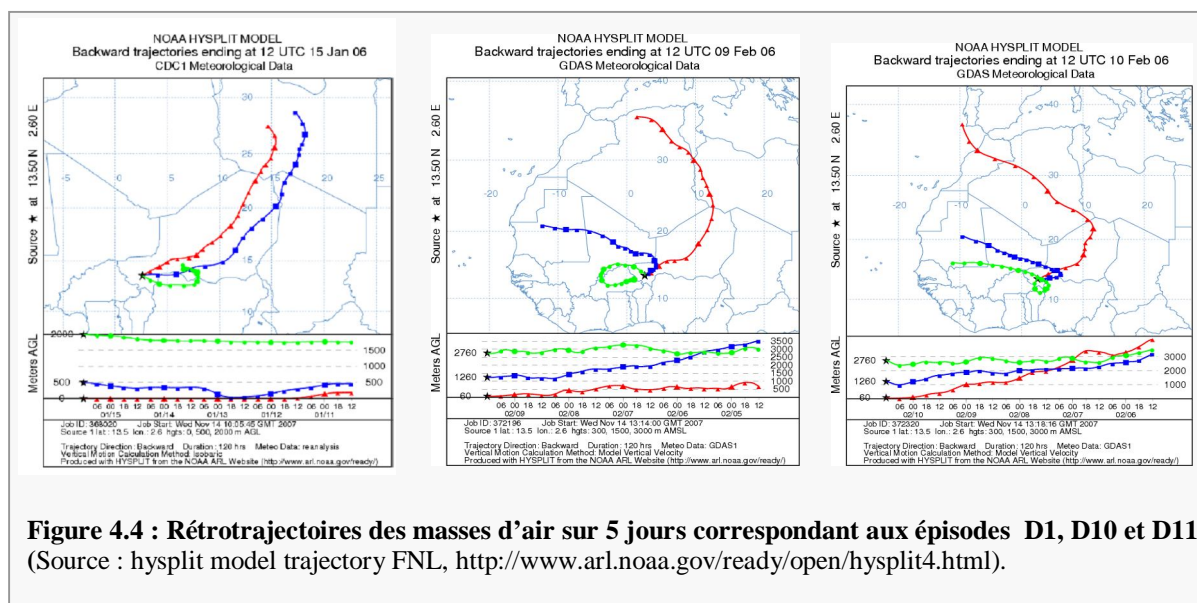
Comme en hiver, la région du Sahel n'est pas considérée comme productrice de poussière, on s'attend à y collecter principalement des aérosols d'origine terrigène advectionnés par l'harmattan qui souffle en direction du sud-ouest. Mais, à cause des feux de biomasse intenses qui sévissent en Afrique tropicale en hiver, il est probable d'échantillonner aussi des aérosols de combustion transportés.

**A Banizoumbou**, grâce aux mesures de concentrations particulières en nombre et en masse, nous avons pu distinguer les épisodes de grosses particules, associés aux poussières terrigènes, des épisodes de particules plus fines, associés à des particules de combustion. En effet, les épisodes de poussières terrigènes engendrent l'augmentation simultanée des concentrations en nombre et en masse (ou parfois la seule augmentation de concentration en masse dans le cas d'une production locale) alors que les épisodes de particules de combustion provoquent uniquement l'augmentation des concentrations en nombre (Rajot et al., 2008).

Comme le niveau de fond, en concentration massique, sur cette période de mesure était situé aux alentours de  $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ , l'existence d'un épisode de poussières terrigènes a été définie pour des teneurs massiques supérieures à  $200 \mu\text{g.m}^{-3}$ . Avec cette méthode, nous avons identifié 18 épisodes de poussières, où nous pouvons distinguer les épisodes de production plutôt locale (L), des épisodes de particules advectionnées (D) et deux épisodes de mélange avec des particules de combustion (B) (cf [figure 4.3](#)). Il faut noter que même dans des cas de mélange, la matière terrigène représente au moins 95% de la masse d'aérosol ([Rajot et al., 2008](#)).



J'ai donc choisi 4 échantillons de la campagne SOP0 à Banizoumbou : **les Ba0\_4, Ba0\_46, Ba0\_47 et Ba0\_49** qui correspondent, dans l'ordre, à l'épisode D1 (15/01) identifié comme originaire de la dépression du Bodélé (présence de détritiques diatomés, [Formenti et al., 2008](#)), à l'épisode L5 (8/02) et aux épisodes D10 (9/02) et D11 (10/02) plutôt originaires de la région du Sahara Nord oriental et central (cf [figure 4.4](#)).

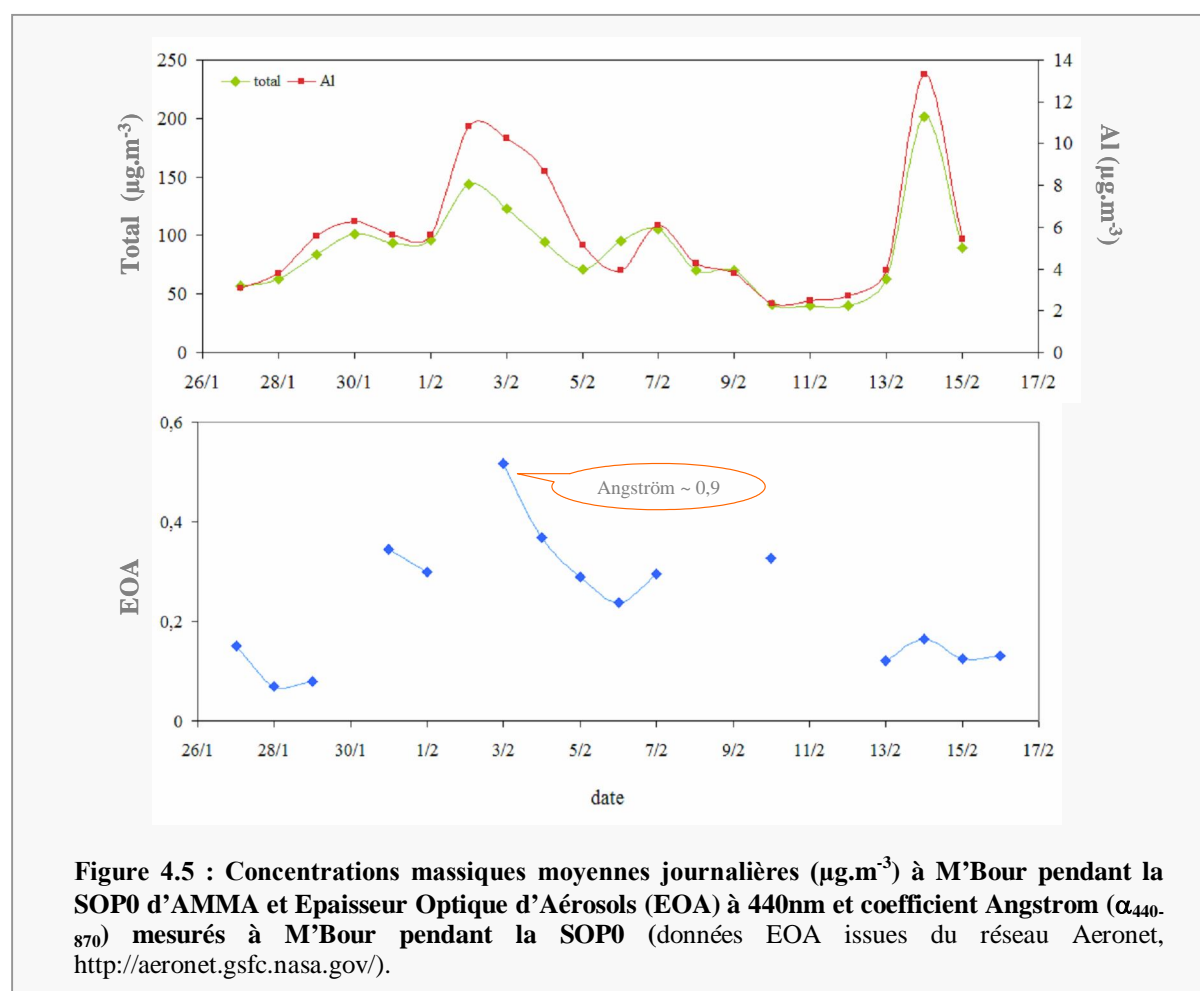


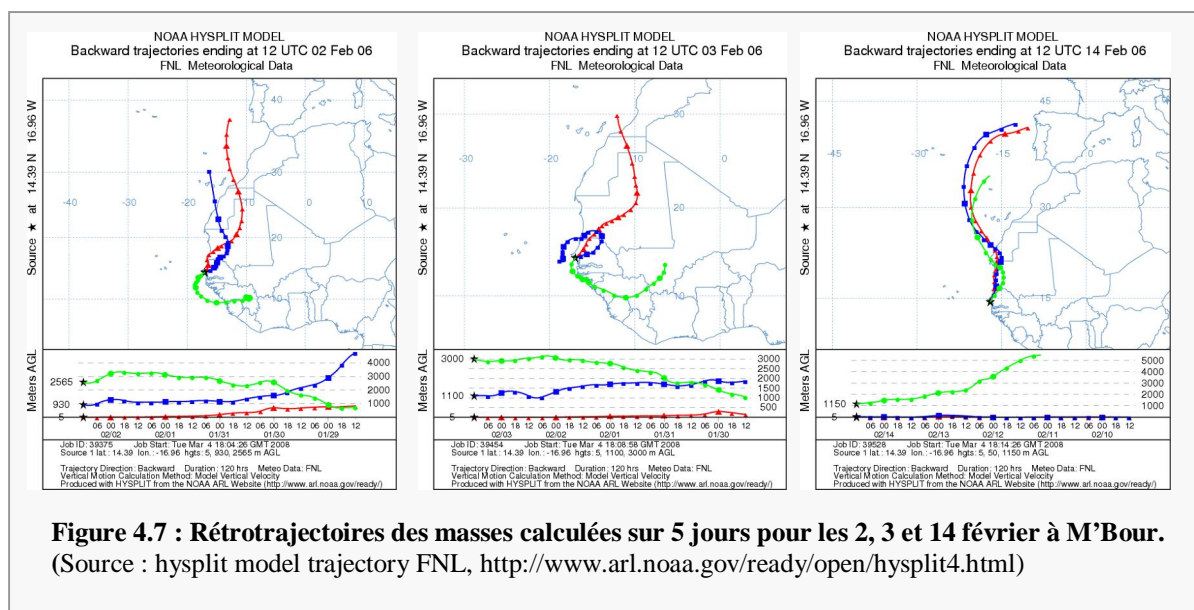
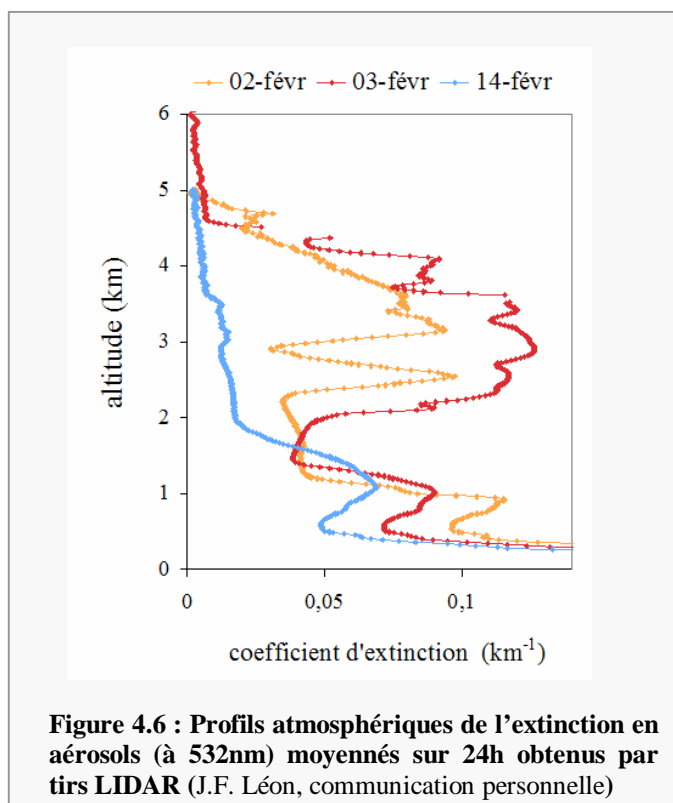
A M'Bour, le suivi des concentrations massiques semblent mettre en évidence l'arrivée de deux événements de poussières désertiques, un les 2 et 3 février et un en fin de période le 14 février. Les teneurs atmosphériques étaient supérieures à  $110 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour ces deux événements, le niveau de fond en cette saison étant plutôt vers  $70 \mu\text{g.m}^{-3}$  (cf figure 4.5). La corrélation avec les teneurs en aluminium ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) indique que ces épisodes sont bien associés à l'arrivée de poussières terrigènes.

Pour l'épisode du 2 et 3 février, les profils atmosphériques, obtenus par tirs LIDAR (à 532nm), montrent l'existence de 2 couches distinctes, une dans les basses couches de l'atmosphère (vers 1km) et une en altitude (3km) contrairement au profil observé le 14 février pour lequel il n'existe qu'une seule couche dans la basse atmosphère (cf figure 4.6). Les valeurs d'Épaisseur Optique d'Aérosols (EOA, réseau Aeronet), qui intègrent les teneurs en aérosols sur toute la colonne atmosphérique, mettent en évidence que sur l'épisode du 3 février, les EOA élevées ( $>0,5$ ) associées à un coefficient d'Angström ( $\alpha_{440-870}$ ) égal à 0,9 suggèrent qu'il s'agit d'un épisode d'aérosol de mélange (terrigen + combustion) (Holben et al., 2001 ; Ogunjobi et al., 2008). Ainsi, il semble que pour l'épisode du 2 et 3 février, les particules de mélange sont situées en altitude. Dans la basse atmosphère, on retrouve, pour les 2 épisodes, une couche d'aérosols qui serait attribuée majoritairement à la présence de particules terrigènes. Cette analyse va d'ailleurs dans le sens des conclusions de Osborne et al. (2008) et Johnson et al. (2008). Ces auteurs, qui ont effectués des mesures aéroportées au Sahel pendant la SOP0, montrent que les aérosols issus de la combustion se retrouvent plutôt

en altitude (entre 2 et 6km) alors qu'au niveau du sol on retrouve essentiellement des aérosols désertiques transportés par l'harmattan.

Comme les prélèvements étaient effectués sur des périodes de 24h, 3 échantillons ont été prélevés au moment de ces deux épisodes (**MB7** et **MB8** pour les 2 et 3 février et le **MB19** pour le 14 février). Les rétrotrajectoires sur ces événements (cf [figure 4.7](#)) semblent mettre en évidence une source Ouest saharienne (Mauritanie, Sahara Occidental, Maroc) et montrent, qu'elles sont en général passées à proximité des grandes zones urbaines de la côte Ouest du Sénégal (Dakar, M'Bour). Dans ce cas, il est probable que les aérosols désertiques transportés dans ces masses d'air se soient mélangés avec d'autres types de composés (d'origine marine ou anthropique).



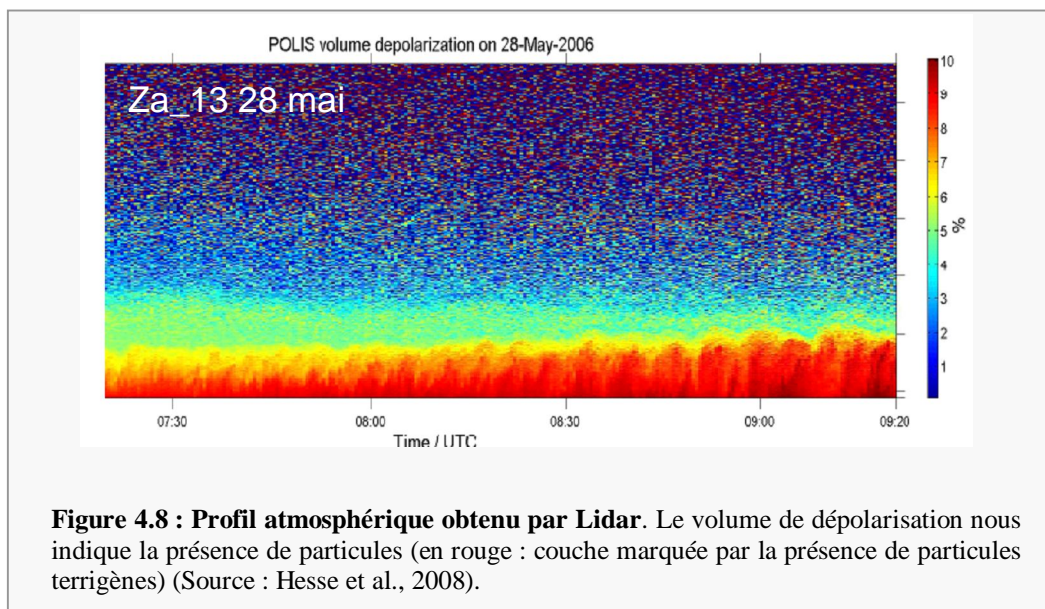


### 1.3 SAMUM

Comme les aérosols terrigènes collectés à M'Bour semblent être originaire de la région occidentale du Sahara, je me suis mise en contact avec les équipes allemandes qui ont

participé à la campagne SAMUM qui a eu lieu en parallèle d'AMMA (mai 2006) dans la région de Ouarzazate (centre Est du Maroc).

Lothar Schütz de l'institut für Physik der Atmosphäre de Mainz m'a fourni des échantillons collectés sur le site de Tinfou près de Zagora pendant des événements de poussières locaux. Les trois échantillons fournis correspondent à des cas d'étude de la littérature. L'épisode du 19 mai a été étudié par A. Petzold ([Petzold et al., 2007](#)), celui du 28 mai par B. Hesse ([Hesse et al., 2008](#)) et celui du 31 mai par P. Knippertz ([Knippertz et al., 2007](#)). Ces études montrent que ces trois épisodes d'érosion locale, qui correspondent aux échantillons nommés Za\_06, Za\_13 et Za\_16, étaient tous caractérisés par une couche homogène de poussières située au niveau du sol et de 4 à 5 km d'épaisseur comme l'illustrent les données du LIDAR POLIS (Portable Lidar System) (<http://www.meteo.physik.uni-muenchen.de/strahlung/lidar/>) fournies par B. Hesse sur la [figure 4.8](#) pour la matinée du 28 mai.

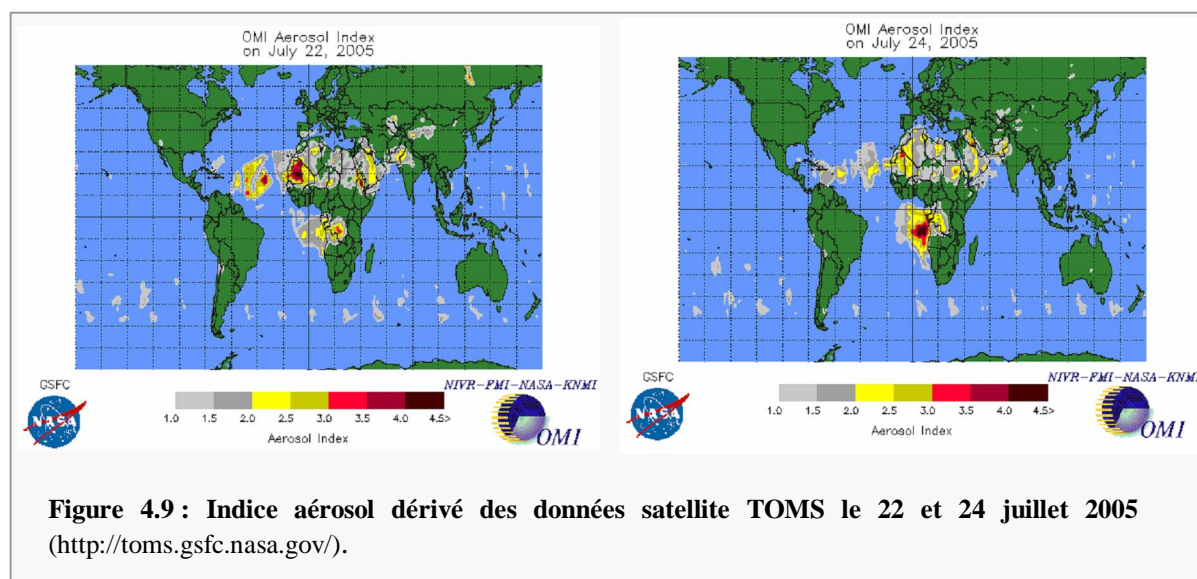


## 1.4 PCTAS

Pour finir, nous avons les échantillons d'aérosols collectés en Guadeloupe au cours de la campagne PCTAS. Comme cela est expliqué dans le [chapitre 1 \(§1.1\)](#), cette région de l'Atlantique est soumise pendant la période du printemps et de l'été, à des apports réguliers de poussières désertiques en provenance d'Afrique du Nord. Sur toute la période de mesure, plusieurs jours à empoussièrement ont été repérés par R-H. Petit et M. Legrand grâce à l'analyse des données météorologiques (visibilité horizontale) et d'épaisseur optique d'aérosol (EOA). Parmi ces épisodes, j'ai choisi d'étudier les aérosols collectés au moment du panache

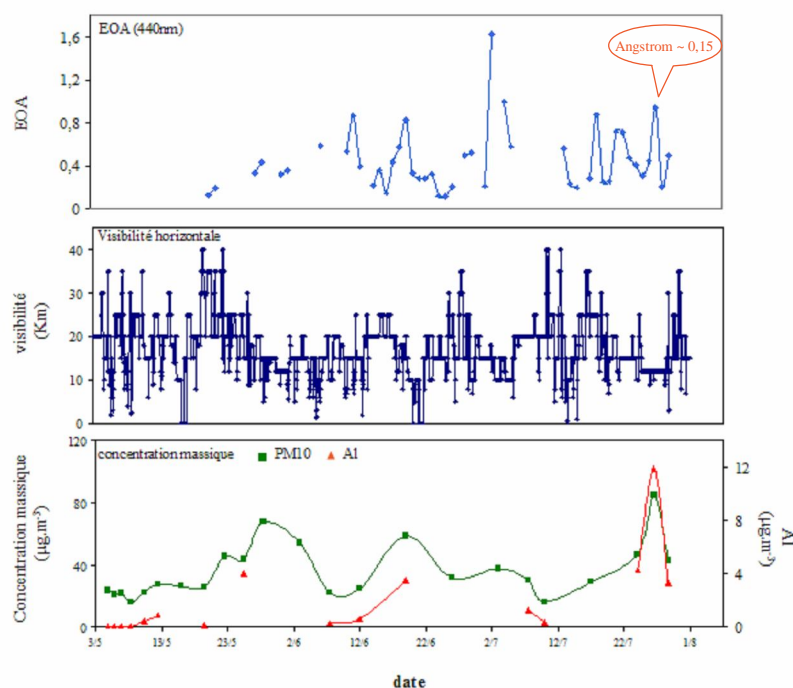


le plus important, signalé à l'époque par Météo-France en fin de période. La traversée de ce panache au dessus de l'Atlantique peut être visualisé avec les données satellites d'indice aérosol dérivés de l'instruments TOMS (cf [figure 4.9](#)).



Cet épisode de poussière, caractérisé par une EOA élevée (1) et un coefficient angström bas (0,15), a engendré une hausse des concentrations massiques en aérosols ( $>80\mu\text{g.m}^{-3}$ ) et en aluminium ( $\sim 8\mu\text{g.m}^{-3}$ ) au niveau du sol par rapport au bruit de fond sur cette période de collecte, situé à environ  $40\mu\text{g.m}^{-3}$  en masse totale et à moins de  $2\mu\text{g.m}^{-3}$  en masse d'aluminium (cf [figure 4.10](#)). L'arrivée de ce panache a également provoqué une baisse significative de la visibilité ( $<15\text{km}$ ). J'ai donc choisi pour les expériences de dissolution, les trois derniers échantillons **G22, G23 et G24** qui englobent le passage de ce panache au dessus de la Guadeloupe, entre le 22 juillet et le 29 juillet 2005.



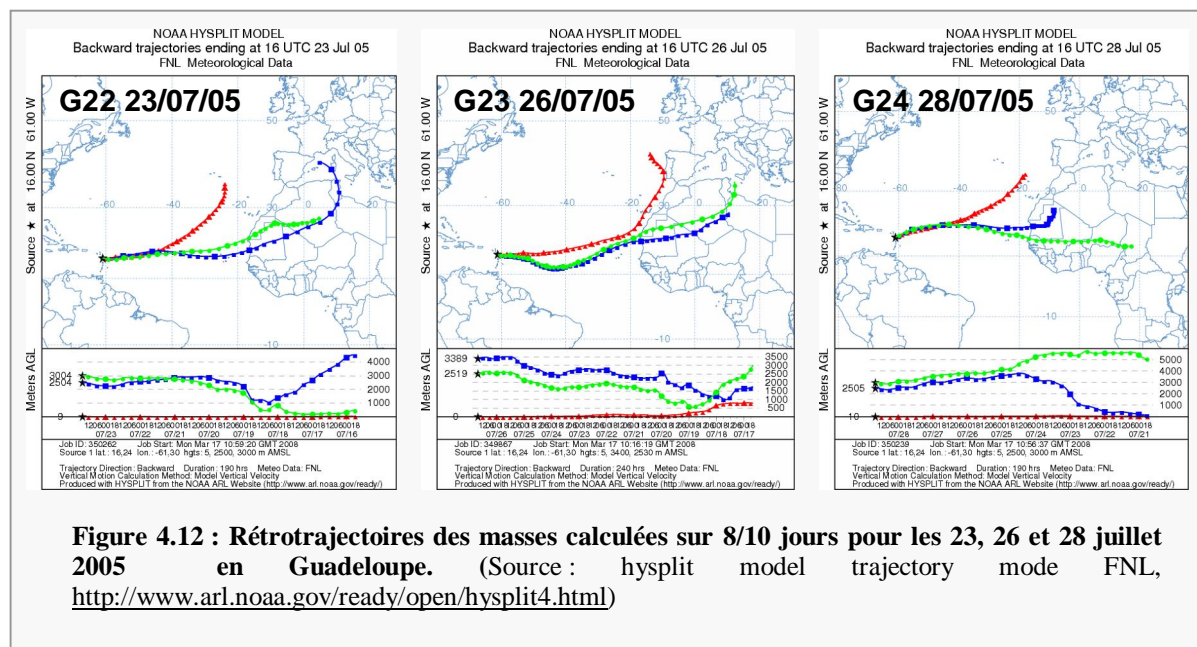
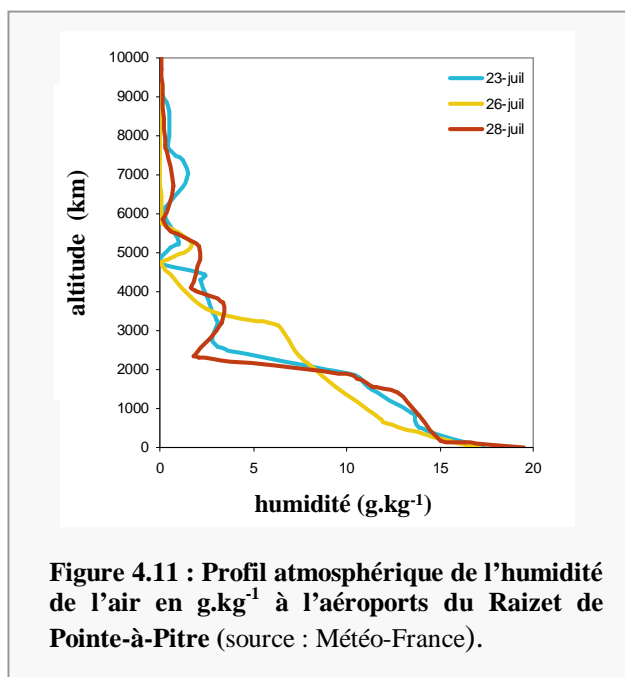


**Figure 4.10 : Evolution temporelle des paramètres météorologiques permettant de mettre en évidence les jours soumis à des apports de poussières terrigènes.**

(a) Epaisseur Optique d'Aérosols journalière à 440nm (source : réseau Aeronet, <http://aeronet.gsfc.nasa.gov/>) (b) Visibilité horizontale concentrations horaires (Source : Météo-France) (c) Concentrations massiques totales mesurées à Pointe-à-Pitre (en vert) (Source : Météo France) et en aluminium mesurées dans nos échantillons (en rouge) moyennées sur la durée de collecte de l'échantillon.

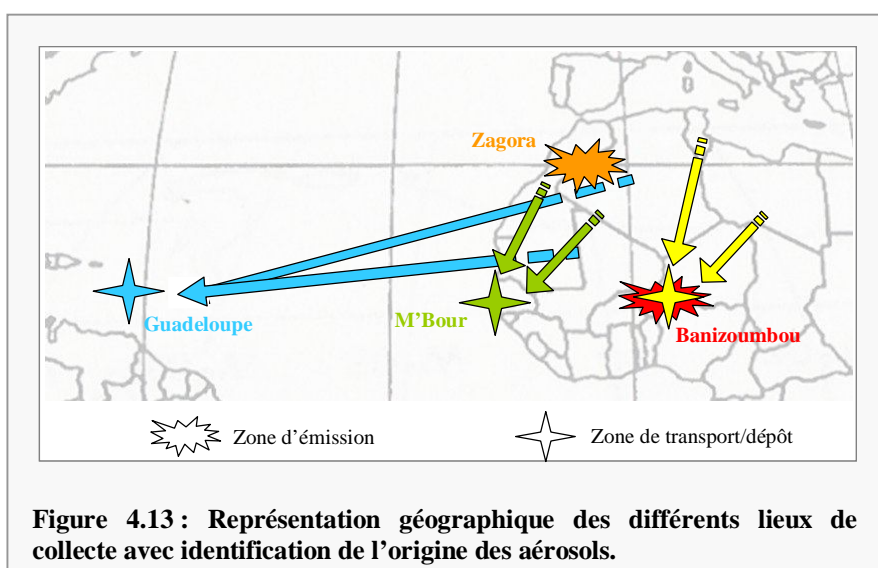
Le calcul des rétrotrajectoires des masses d'air dans le cas de la Guadeloupe doit être effectué sur des périodes beaucoup plus longues que pour M'Bour ou Banizoumbou. En effet, la durée du transport des aérosols au dessus de l'Atlantique est estimée entre 5 et 7 jours en moyenne, une fois que le panache de poussière a quitté le continent africain (Prospero et al., 1981). Il faut aussi ajouter le temps de parcours sur le continent, entre l'émission et l'expulsion en zone océanique. Il est donc raisonnable de considérer un minimum de 7 à 10 jours entre l'émission et le dépôt en Guadeloupe. De plus, pour choisir l'altitude à laquelle les rétrotrajectoires des masses d'air doivent être calculées, j'ai utilisé les sondages atmosphériques journaliers de Météo-France effectués à l'aéroport du Raizet en Guadeloupe. Ces sondages m'ont permis d'identifier la couche sèche en provenance du Sahara appelée SAL (Saharan Air Layer). Pour les 23 et 28 juillet 2005, cette couche était située entre 2000 et 3000 m d'altitude et était plus élevée le 26 juillet, entre 3000 et 4000m d'altitude (cf figure 4.11). Avec ces paramètres d'entrée, le modèle montre que les masses d'air, pour ces trois jours, étaient issues de la région occidentale et centrale du Sahara (cf figure 4.12). Les données chimiques révèlent la

présence de calcium à des teneurs caractéristiques de celles des aérosols sahariens (entre 3,4 et 5,0%) et les teneurs en fer, équivalentes dans les trois échantillons ( $6,3 \pm 0,1\%$ ), sont comparables à celles des aérosols sahariens collectés en zone source.



Au final, grâce aux diverses campagnes de mesure, réalisées dans la zone Afrique de l'Ouest et Atlantique tropical, nous avons collecté différents « types » d'aérosols terrigènes (cf *figure*

4.13) (i) des aérosols fraîchement émis originaires du Niger (Banizoumbou en SOP1-2) et de l'Ouest Sahara (SAMUM) (ii) des aérosols transportés sur de courtes distances sur le continent Africain (Banizoumbou et M'Bour en SOP0) (iii) et, pour finir, des aérosols déposés en océan Atlantique tropical, à plusieurs milliers de kilomètres des côtes africaines (Guadeloupe). A priori, à cause de leurs origines et de leurs « histoires » propres, ces différents « types » d'aérosols devraient présenter des compositions minéralogiques distinctes.



Outre l'analyse chimique faites sur ces échantillons, le but de cette étude étant de comprendre l'impact de la composition minéralogique sur la solubilité et la spéciation redox du fer, il est nécessaire de caractériser au mieux l'ensemble des propriétés minéralogiques de ces échantillons et notamment l'état du fer. Afin d'avoir de plus amples informations, les échantillons pour lesquels il y avait assez de matière ( $>500\mu\text{g}$ ) ont pu être analysés par DRX et tous ont subi une quantification du fer libre et du fer structural par la méthode du CBD après leur analyse en SFX. Afin d'entamer une discussion sur la variabilité de l'état du fer, nous nous appuierons, dans la section suivante, sur le **tableau 4.1** qui résume les principales caractéristiques chimiques et minéralogiques que nous avons pu établir.

## 2 CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES ECHANTILLONS D'AEROSOLS

D'après les résultats obtenus en [chapitre 3](#) et la littérature, deux points minéralogiques sont à étudier : (1) la contribution des oxydes de fer vis-à-vis du fer structural dans nos échantillons, (2) la nature des minéraux contenant le fer structural (illite, smectite ou autre).

L'analyse des résultats de la composition minéralogique des aérosols étudiés montre qu'il y a peu de différences sur les minéraux observés ([Tableau 4.1](#)). On retrouve sur tous les filtres du quartz, des argiles dont la kaolinite et l'illite, ainsi que des feldspaths qui sont les minéraux qui composent typiquement les aérosols Saharo-sahéliens ([Caquineau et al., 1998](#)). La méthode de détermination par DRX est semi-quantitative, ce qui signifie qu'il est possible de comparer la teneur relative des minéraux par rapport aux autres entre les différents filtres. Par contre la comparaison entre deux échantillons en terme de % de minéraux n'est pas possible, c'est pourquoi dans le [tableau 4.1](#), seule la présence ou l'absence des minéraux est indiquée. La [figure 4.14](#) donne le % de surface diffractée pour chaque minéral pour donner une idée de l'occurrence d'un minéral par rapport à un autre sur le filtre. Ainsi, on voit par exemple que sur l'échantillon dans l'échantillon Ba1-60, que le rapport kaolinite sur illite est très supérieur à celui des échantillons de Zagora.

Campagne (Lieu)	Nom échan.	Composition chimique (% massique par rapport à la masse totale d'oxyde)								Rapport Inter-élémentaire			%Fe libre	Composition minéralogique									
		Si	Al	Fe	Ca	Ti	Mg	K	Fe/Al	Ca/Al	Si/Al	Sm		Ill	Ka	Fd	Qz	Cal	Dol	Gy	Chl		
source	Ba1-8	28	12	7,5	0,5	1,7	0,5	1,6	0,65	0,04	2,45	79%		X	X	X							
	Ba1-37	29	11	7,3	0,6	1,6	0,6	1,6	0,64	0,06	2,51	80%		X	X	X							
	Ba1-60	27	11	6,9	2,1	1,2	1,0	2,1	0,60	0,18	2,40	67%		X	X	X			X				
	Za-06	24	10	5,2	8,5	0,6	2,4	3,0	0,52	0,86	2,45	50%		X	X	X	X			X			
	Za-13	24	10	5,4	9,2	0,6	2,3	2,4	0,53	0,89	2,33	45%		X	X	X	X			X			
	Za-16	23	10	6,1	9,2	0,6	2,5	3,3	0,62	0,93	2,34	56%		X	X	X	X			X			
	Ba0-4	31	8	4,5	4,3	0,5	1,6	1,6	0,58	0,55	3,89	52%		X	X	X	X	X					
	Ba0-46	27	11	7,0	2,8	1,1	1,0	2,1	0,63	0,25	2,43	69%	X	X	X	X	X						
	Ba0-47	28	11	5,9	3,0	0,8	1,2	1,8	0,53	0,27	2,50	58%		X	X	X		X	X				
	Ba0-49	28	10	5,9	3,6	0,7	1,4	1,8	0,59	0,36	2,81	61%	X	X	X	X	X						
transport	MB-7	23	10	7,4	9,1	0,7	1,7	2,6	0,77	0,94	2,42	72%											
	MB-8	24	10	7,5	7,9	0,8	1,6	2,2	0,72	0,76	2,31	70%											
	MB-19	23	10	6,8	9,9	0,8	2,4	1,8	0,72	1,03	2,44	72%											
	G-22	22	9	5,4	3,6	0,8	2,3	2,6	0,57	0,38	2,37	55%											
	G-23	25	11	6,1	3,3	1,0	2,1	2,8	0,54	0,29	2,25	59%	X	X	X	X	X	X	X	X			
	G-24	25	11	6,5	5,0	0,8	2,8	2,5	0,61	0,47	2,35	56%	X	X	X	X	X	X	X				

**Tableau 4.1 : Composition chimique et minéralogique des échantillons d'aérosols désertiques sélectionnés pour les expériences de dissolution.**

Sm : smectite (montmorillonite), Ill : illite, Ka : kaolinite, Pla : plagioclase, Fd : feldspath, Qz : quartz, Cal : calcite, Dol : dolomite, Gy : gypse, Chl : chlorite. \*analyses minéralogiques issues de K. Kandler, communication personnelle.

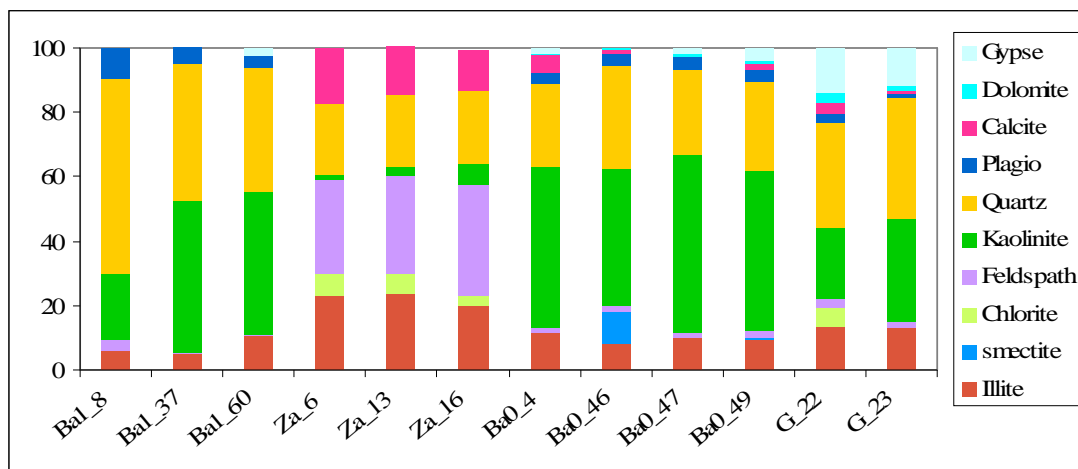


Figure 4.14 : % de surface diffractées par minéral dans les échantillons.

La distinction minéralogique entre nos échantillons vient essentiellement de la présence ou non de minéraux carbonatés, comme la calcite ou le gypse, qui se retrouvent sur tous les filtres sauf pour ceux de Banizoumbou collectés en SOP1-2 en période d'émission locale. La présence de calcite est en effet commune à l'ensemble des aérosols sahariens contrairement aux aérosols sahéliens (Claquin et al., 1999 ; Lafon et al., 2006). Les analyses DRX n'étant pas quantitatives, nous n'avons pas les valeurs des teneurs en calcite dans chacun des filtres. Cependant, la présence de ce minéral se traduit au niveau chimique par de fortes teneurs en calcium. On distingue ainsi les filtres collectés à Zagora et à M'Bour présentant les plus forts % de Ca (en moyenne 5,4%). N'ayant pas l'analyse minéralogique des filtres de M'Bour, les % de Ca proches de ceux de Zagora semblent confirmer l'origine Ouest-Saharienne, présumée à partir des rétrotrajectoires, des aérosols collectés au Sénégal. Dans le cas des échantillons de Guadeloupe et de SOP0 à Banizoumbou, l'origine Saharienne est confirmée par des teneurs de calcium de l'ordre de 3,7% en moyenne. Les spectres DRX obtenus sur deux des échantillons guadeloupéens (G23 et G24) se démarquent des autres aérosols avec des pics particulièrement élevés pour le gypse (cf annexe 8). Il est difficile d'identifier l'origine de ce minéral mais on sait qu'il pourrait avoir été formé dans l'atmosphère par le biais de réactions multiphasiques lors de la rencontre de masses d'air sahariennes avec des masses polluées contenant du SO<sub>2</sub> (Busek et al., 1999).

Le rapport Ca/Al, indicateur de la présence de minéraux riches en calcium, mesuré ici montre une grande variabilité mettant en évidence la double origine de nos échantillons ( ~0.06 pour

les aérosols sahéliens et ~0.8 pour les aérosols sahariens). Cette variabilité est cependant moindre que la gamme reportée dans la littérature (entre 0,02 et 3,8 selon Chiapello et al., 1997; Formenti et al., 2001 et Zhang et al., 2003). Mise à part la calcite qui reste un point de différence important entre les aérosols sahéliens et les aérosols sahariens, les analyses minéralogiques indiquent la présence de chlorite et l'absence de plagioclases contrairement aux aérosols collectés à Banizoumbou.

En ce qui concerne le fer, la méthode CBD nous permet de quantifier la part de fer libre et de fer structural. Le fer libre, sous la forme d'oxydes, sera considéré ici comme étant exclusivement sous la forme de minéraux bien cristallisés de type goethite ou hématite. Bien que cette hypothèse soit raisonnable dans le cas exclusif du fer terrigène, il est possible que pour les échantillons soumis à des influences anthropiques, tels ceux de M'Bour, une partie de ce fer libre se trouve sous la forme de composé amorphe. Or, cette distinction est importante car le fer amorphe d'origine anthropique est bien plus soluble que le fer libre terrigène. De plus, nous avons vu précédemment que la teneur en fer total était aussi un bon indicateur de la situation minéralogique du fer en phase solide.

Il apparaît que les plus fortes teneurs en fer libre, associées au plus forts % massiques de fer, sont observées pour les filtres de SOP 1-2 à Banizoumbou (approchant 80%) (Tableau 4.1). Les aérosols de cette région sont en effet connus pour être riches en oxydes de fer (Lafon et al., 2006). D'après Lafon, (2004), une partie du fer libre s'y trouve sous la forme de particules isolées de taille variable et une partie, sous la forme de particules de très petite taille (10nm) associées à la surface des particules de kaolinite. On sait aussi que les aérosols associés à l'érosion locale au Niger présentent de fortes teneurs en quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et en kaolinite ( $\text{Al}_4(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ ) (Moreno et al., 2006 ; Drees et al., 1993). Le fer structural est donc issu des illites et dans une moindre mesure des feldspaths. L'échantillon Ba1-60 se démarque des deux autres par un rapport Ca/Al 3 fois plus élevé, lié la présence de gypse ( $\text{CaSO}_4$ ). Ses teneurs en fer sont plus faibles comme d'ailleurs la part de fer libre. Il faut noter que cet échantillon, qui a été collecté en dehors des épisodes intenses de poussières, est plutôt représentatif de l'aérosol ambiant qui aurait été advecté depuis des régions plus lointaines.

Pour ce qui est des aérosols d'origine Saharienne, on distingue les échantillons de M'Bour par leur % de fer libre bien supérieur (~70%) aux autres échantillons Sahariens (~55%). Il est difficile de conclure formellement sur l'origine de ce fer mais il est probable qu'il existe un apport de fer d'origine anthropique vu la situation géographique du site de mesure de M'Bour. Les rétrotrajectoires des masses d'air montrent qu'elles arrivent du Nord et



pourraient donc avoir été contaminées par les émissions des grandes villes, telles Dakar ou M'Bour. Toutefois les valeurs de carbone total et de carbone suie, mesurées sur les périodes d'évènements de poussières, sont de l'ordre de  $2.0 \mu\text{g.m}^{-3}$ , correspondant à des valeurs observées sur la même période au Niger. Pour tous les autres échantillons sahariens le fer est moins abondant et le fer libre ne représente plus que la moitié du fer total. En ce qui concerne l'origine du fer structural, on distinguera les échantillons issus du Sahara occidental (Samum, M'Bour, Guadeloupe) où le fer va être essentiellement issu de l'illite, mais est aussi réparti entre la chlorite et les feldspaths, des aérosols issus du Nord-Est Saharien (SOP0) où il n'y a pas de chlorite. On distinguera cependant les échantillons Ba0-46 et Ba0-49 de SOP0, qui contiennent toutefois des smectites (de type montmorillonite). Pour ces deux échantillons, on observe également un % de fer libre un peu plus élevé (69% et 61%). A l'épisode de poussières advectées (D10, cf [figure 4.3](#)), un épisode d'érosion locale (L5), dû à un vent un peu plus fort, a été en effet observé au moment de la collecte de l'échantillon Ba0-46, d'où la plus forte valeur du % de fer libre.

Pour résumer et faciliter la visualisation de ces différentes observations, j'ai tracé les rapports Ca/Al en fonction du rapport Si/Al contrôlé par la part relative en quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et en minéraux riches en aluminium, tels les argiles et en fonction du rapport Fe/Al dépendant d'une part des teneurs en fer total dans l'aérosol et d'autre part de sa « minéralogie » (répartition entre fer libre et fer structural) ([Figure 4.15](#)). On distingue ainsi :

- Les échantillons collectés à Zagora (triangles rouges) ont des rapports Ca/Al  $> 0,8$ . Ceci indique que les teneurs en minéraux riches en calcium sont relativement importantes ce qui est en accord avec la composition des sols de cette région occidentale du Sahara ([Moreno et al., 2006](#)). On note cependant que le rapport Fe/Al est variable, il est donc probable que le fer s'y trouve dans plusieurs types de minéraux, notamment la chlorite.
- Les échantillons de M'Bour (triangles verts) sont caractérisés par des rapports Ca/Al et Si/Al proche de ceux collectés à Zagora (confirmant les résultats de rétrotrajectoires) mais se démarquent de ces derniers avec des rapport Fe/Al particulièrement élevés. La valeur élevée de ce rapport attire notre attention. On peut alors envisager un enrichissement au cours du transport des particules, soit par passage en zone polluée (Dakar qui est au Nord de M'Bour) ou par mélange avec d'autres sources d'aérosols désertiques lors du transport au dessus de la Mauritanie par exemple.



- Les échantillons de Guadeloupe (ronds bleus) ont des signatures chimiques assez semblables à celles des aérosols collectés à Banizoumbou en saison sèche, avec un rapport Ca/Al entre 0,2 et 0,6 qui indique une origine plutôt saharienne, et un rapport Si/Al relativement homogène qui reste du même ordre de grandeur que l'ensemble des échantillons collectés en zone source. Les valeurs des rapports Fe/Al ne révèlent pas d'enrichissement particulier en fer, et les rapports Si/Al d'appauvrissement significatif en quartz.
- Pour les échantillons collectés au Niger en saison sèche (losange jaune), la forte dispersion des valeurs, pour le rapport Si/Al est en accord avec les conclusions de [Rajot et al, 2008](#) qui indiquent qu'il existe plusieurs sources distinctes, en cette saison, issues des régions sahariennes situées plus à l'Est ou au Nord, signifiant que ces aérosols sont différents des aérosols ouest-sahraïens de Zagora ou M'Bour. La forte valeur du rapport Si/Al observée pour l'échantillon Ba0-4 confirme clairement qu'il es issu de la région de la dépression du Bodélé comme cela a été mentionné par [Formenti et al. \(2008\)](#) à cause de la présence de détritits de diatomés, riche en Si, très caractéristiques.
- Les échantillons collectés en SOP1-2 à Banizoumbou (carrés rouges) sont caractérisés par de forts rapports Fe/Al et de faibles rapports Ca/Al. Ce type de signature chimique est en accord avec l'origine locale Sahélienne des aérosols à cette période puisque les sols sont caractérisés par l'absence de minéraux riches en calcium et par des teneurs élevées en oxyde de fer ([Moreno et al., 2006](#) ; [Lafon et al., 2006](#)). On notera le cas de l'échantillon Ba1-60 qui se démarque par un plus faible % de fer libre et un rapport Ca/Al plus élevé laissant supposer une origine Est-saharienne, zone de développement de la plupart des événements convectifs.

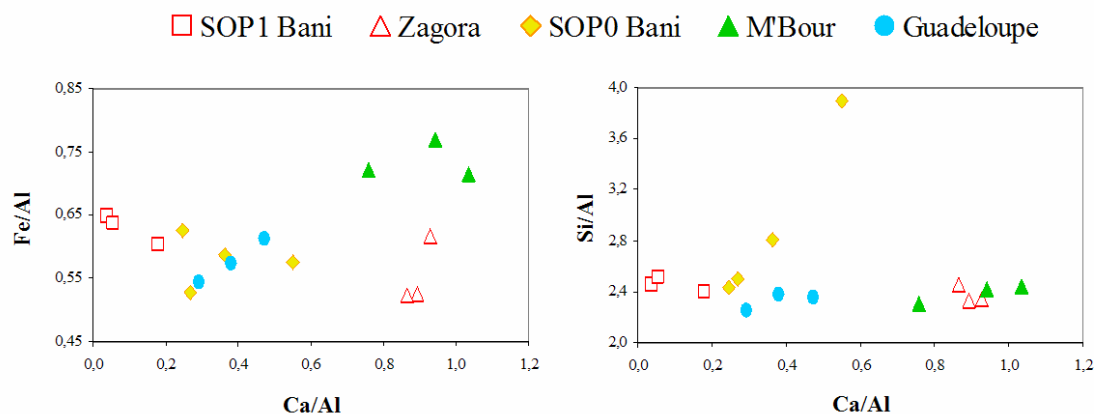


Figure 4.15 : Fe/Al et Si/Al vs Ca/Al pour 16 échantillons d'aérosols sélectionnés pour l'étude.

*Les 16 échantillons sélectionnés pour cette étude sont donc caractérisés par des minéralogies différentes autant au niveau du fer qu'au niveau de la composition globale. Nous avons vu que ces caractéristiques dépendaient en grande partie de l'origine de l'aérosol, sahélienne ou saharienne (Sahara occidental ou oriental), mais aussi des modifications subies au cours de leur transport atmosphérique. Malheureusement, il est difficile d'identifier clairement le type de modification engendrée. Cependant, à cause des situations géographiques de chaque lieu de collecte, on peut tout de même supposer que les aérosols collectés à Banizoumbou en SOP0 n'ont pas subi d'intenses modifications, contrairement aux aérosols de M'Bour qui ont pu entrer en contact avec des masses d'air d'origine anthropique et aux aérosols de Guadeloupe qui eux ont sans doute interagi avec des composés d'origine marine ou des masses d'air polluées européennes ou américaines au cours de leur traversée de l'Atlantique. Finalement, ces 16 échantillons semblent représenter de manière satisfaisante l'ensemble du cycle atmosphérique des aérosols, de l'émission en passant par le transport jusqu'au dépôt en zone océanique. L'étude de la solubilité et de la spéciation redox sur ces échantillons devrait donc nous donner une idée de l'impact de l'évolution au cours de ce cycle atmosphérique mais aussi de la variabilité en fonction de l'origine de l'aérosol.*

### 3 RESULTATS ET DISCUSSION DES EXPERIENCES DE DISSOLUTION

#### 3.1 Résultats

Les expériences de dissolution ont été réalisées selon le protocole opératoire décrit en détail dans le [chapitre 2](#) (§1.2.1). En guise de rappel, ces expériences ont consisté à passer 100 ml d'eau MilliQ acidifiée à pH 4,7 ( $\text{HNO}_3$ ) à travers la membrane qui portait l'échantillon après 15min de contact. Puis, pour mesurer la solubilité du fer la solution était filtrée à travers un filtre de porosité 0,2 $\mu\text{m}$ . Les différents paramètres ont été mesurés sur ce premier filtrat (pH, teneurs en anions et cations dissous, spéciation redox du fer dissous). Puis finalement pour estimer la solubilité maximale du fer, une deuxième extraction a été effectuée avec exactement le même protocole. Les quantités de fer total et de fer dissous en masse par  $\text{m}^3$  d'air ainsi que la solubilité et la spéciation redox du fer dissous, exprimée en % de Fe(II) dissous, sont listées pour chaque échantillon dans [le tableau 4.2](#).

échantillon	1 <sup>er</sup> extraction							1 <sup>er</sup> + 2 <sup>nd</sup> extraction				
	TFe		DFe <sub>1</sub>		SFe <sub>1</sub>		Fe(II)*	DFe <sub>T</sub>		SFe <sub>T</sub>		SFe <sub>1</sub> /SFe <sub>T</sub>
	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\pm$	$\mu\text{g.m}^{-3}$	$\pm$	%	$\pm$	%	$\text{ng.m}^{-3}$	$\pm$	%	$\pm$	
Ba1-8	134	7	68	5	0,05	0,01	-	68	5	<b>0,05</b>	0,01	<b>1,00</b>
Ba1-37	21	1	8	2	0,04	0,01	-	8	2	<b>0,04</b>	0,01	<b>1,00</b>
Ba1-60	3,3	0,2	22	4	0,68	0,16	32	26	5	<b>0,8</b>	0,2	<b>0,85</b>
Za-06	13,7	1,4	15	7	0,11	0,06	37	18	9	<b>0,13</b>	0,08	<b>0,86</b>
Za-13	8,1	0,8	5	3	0,06	0,04	11	6	4	<b>0,07</b>	0,05	<b>0,88</b>
Za-16	42	5	17	5	0,04	0,02	-	56	6	<b>0,11</b>	0,02	<b>0,36</b>
Ba0-4	18,5	0,9	13	3	0,07	0,02	36	31	10	<b>0,17</b>	0,06	<b>0,44</b>
Ba0-46	8,1	0,4	8	1	0,10	0,02	38	14	6	<b>0,17</b>	0,08	<b>0,56</b>
Ba0-47	17,0	0,9	15	3	0,09	0,02	26	43	2	<b>0,25</b>	0,02	<b>0,35</b>
Ba0-49	20	1	35	4	0,18	0,03	45	58	5	<b>0,29</b>	0,04	<b>0,63</b>
MB-7	4,7	0,2	10	1	0,21	0,03	54	20	9	<b>0,42</b>	0,21	<b>0,50</b>
MB-8	5,6	0,3	8	1	0,14	0,02	46	17	1	<b>0,30</b>	0,03	<b>0,45</b>
MB-19	8,7	0,4	6	1	0,07	0,01	-	13	2	<b>0,15</b>	0,03	<b>0,46</b>
G-22	1,7	0,1	3,1	0,1	0,18	0,02	66	8	1	<b>0,47</b>	0,09	<b>0,38</b>
G-23	3,2	0,2	2,6	0,2	0,08	0,01	47	11	1	<b>0,34</b>	0,05	<b>0,24</b>
G-24	1,5	0,1	2,7	0,4	0,20	0,04	57	5	0,3	<b>0,33</b>	0,04	<b>0,61</b>

**Tableau 4.2 : Résumé des résultats des mesures concernant le fer pour les expériences de dissolution.** TFe : fer total, DFe : fer dissous, SFe : solubilité, Fe(II) : % de fer dissous sous la forme de Fe(II), (incertitude de  $\pm 5\%$  sur les mesures de %Fe(II))

Les quantités de fer dissous mesurées après 1 seule extraction représente entre 24 et 100% du fer dissous total estimé comme la somme de fer dissous obtenu après 2 extractions successives. En opposition avec les résultats des expériences préliminaires ([chapitre 2 §1.2.1b](#)), on observe qu'une seule extraction, avec 100ml de solution, n'est pas suffisante pour extraire la totalité du fer soluble. Toutefois, ce qui m'intéresse ici est surtout de pouvoir comparer le comportement des différents échantillons sur la solubilité du fer dans les mêmes conditions. Les résultats de la seconde extraction fournissent ainsi une donnée supplémentaire pour identifier quels sont les principaux facteurs jouant sur la variabilité de la solubilité entre les échantillons. Comme les quantités de fer dissous après la première extraction étaient dans tous les cas très faibles et souvent proches de la limite de détection de la méthode de spéciation redox du fer dissous, ces mesures n'ont pas pu toujours être effectuées dans des

conditions optimales. C'est pourquoi, pour certains cas, les résultats de spéciation ne vous sont pas présentés ici. Au final nous disposons de 12 mesures de spéciation redox présentées (% de fer à l'état réduit ou %Fe(II)) qui révèlent une forte variabilité de ce paramètre (entre 11 et 66%), toutefois comparable au peu de mesures que nous avons répertoriées dans le chapitre 1 (tableau 1.2) (Zhu et al., 1997 ; Chen et Siefert, 2004).

Les valeurs de solubilité après deux extractions sont comprises entre 0,04 et 0,8%. Ces valeurs sont faibles et peu variables par rapport à la gamme de valeurs présentées dans la littérature (cf tableau 1.2 chapitre 1). Cependant avec plus d'attention, on note qu'elles sont du même ordre de grandeur que les valeurs de solubilité mesurées à partir de la fraction fine de sol (Velay, 2004 ; Guieu et al., 2002, Desboeufs et al., 1999 ; Desboeufs et al., 1999 ; Guieu et Thomas, 1996 ; Zhuang et al., 1992) et que la plupart des auteurs mesurent des solubilités du même ordre de grandeur sur certains échantillons collectés en Atlantique tropicale (cf chapitre 1 tableau 1.2). La valeur de solubilité la plus élevée est observée pour un échantillon d'aérosols de bruit de fond collecté à Banizoumbou en période de mousson (Ba1\_60) et les valeurs les plus faibles pour les aérosols collectés lors d'évènements de production locale à Banizoumbou et à Zagora.

Outre les mesures concernant le fer, le tableau 4.3 regroupe également toutes les mesures annexes faites en solution qui peuvent nous être utiles pour l'interprétation des valeurs de solubilité et de spéciation redox obtenues. La contribution marine et non marine des ions sulfates a été déterminée à partir du rapport  $\text{Na}^+/\text{SO}_4^{2-}$  attendu en eau de mer (0,06 rapport molaire selon modèle eau de mer, Bruland, 1983) et en considérant que les ions  $\text{Na}^+$  mesurés en solution sont exclusivement d'origine marine. La concentration moyenne en  $\text{Na}^+$  mesurée pour les aérosols collectés à M'Bour et en Guadeloupe, à  $31 \pm 19 \mu\text{mol.L}^{-1}$  (ou  $2,3 \pm 0,9 \mu\text{g/m}^{-3}$ ), est du même ordre de grandeur que celles reportées dans la littérature pour des aérosols collectés en Atlantique (Johansen et al., 2000 ; Li-Jones et Prospero, 1998 ; Savoie et al., 1989). En moyenne, environ 70% des sulfates sont d'origine non marine. Pour ceux-ci, une part peut être directement issue de la dissolution du gypse qui a été identifié dans les échantillons Guadeloupéens.

échantillon	pH	Ca $\mu\text{mol.L}^{-1}$	Na $\mu\text{mol.L}^{-1}$	NSS- SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\mu\text{mol.L}^{-1}$	SS-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\mu\text{mol.L}^{-1}$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> $\mu\text{mol.L}^{-1}$	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> $\text{nmol.L}^{-1}$
Ba1_8	-	0,8	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ba1_37	4,7	1,2	<LD	<LD	<LD	<LD	34
Ba1_60	4,7	3,7	1,5	<LD	<LD	2,6	376
Za_6	5,1	8,7	2,1	<LD	<LD	<LD	44
Za_13	5,4	12,2	2,7	<LD	<LD	<LD	72
Za_16	5,2	1,7	0,1	<LD	<LD	<LD	<LD
Ba0_4	5,7	15,7	7,1	<LD	<LD	<LD	36
Ba0_46	4,7	8,4	1,5	<LD	<LD	<LD	18
Ba0_47	4,7	7,4	1,4	<LD	<LD	<LD	<LD
Ba0_49	5,3	7,7	3,1	<LD	<LD	<LD	<LD
MB_7	5,8	18,2	15,9	4,1	1,0	4,3	156
MB_8	-	16,9	8,8	2,7	0,5	2,4	170
MB_19	6,8	32,8	25,5	2,5	1,5	3,7	251
G_22	4,9	12,9	60,3	4,8	3,6	1,9	111
G_23	5,1	17,6	33,3	5,4	2,0	3,0	<LD
G_24	4,9	11,2	41,5	3,7	2,5	2,9	110
<b>moyenne</b>	<b>5,2</b>	<b>11,1</b>	<b>14,6</b>	<b>3,9</b>	<b>1,9</b>	<b>3,0</b>	<b>125</b>

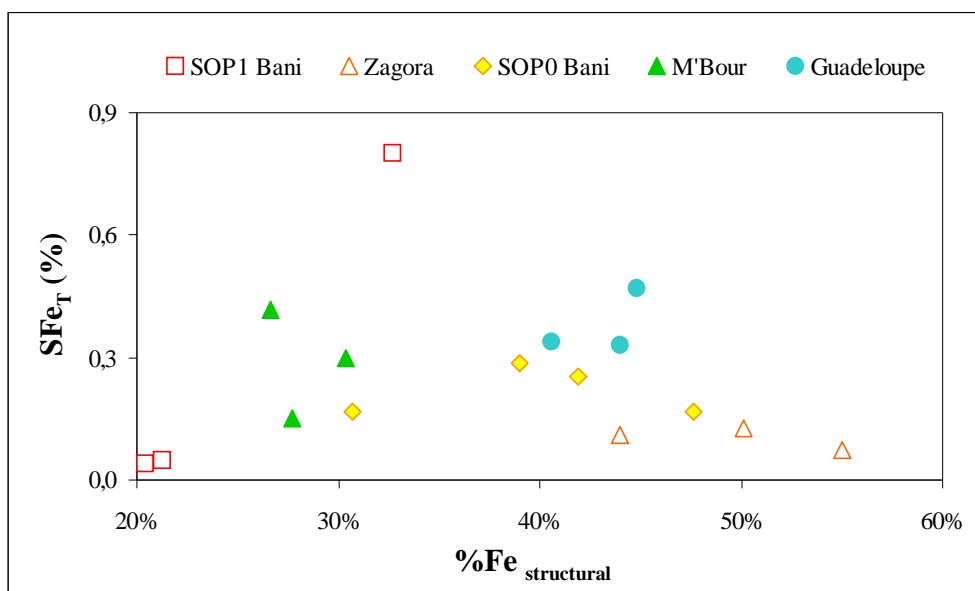
**Tableau 4.3 : Paramètres mesurés en phase dissoute après la première extraction.** pH et concentrations en Ca, Na, sulfate, nitrate et oxalate exprimé par  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ .

Les teneurs en ions nitrates varient entre 1,9 et 4,3  $\mu\text{mol.L}^{-1}$ , avec une valeur moyenne égale à 3,0 $\pm$ 0,9  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  (ou 1,3 $\pm$ 0,4  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) qui est en bon accord avec les diverses mesures réalisées en Atlantique tropicale et subtropicale (Johansen et al., 2000 ; Li-Jones et Prospero, 1998 ; Savoie et al., 1989). Ces observations confirment que les échantillons de M'Bour sont influencés par des masses d'air anthropiques comme nous nous y attendions. Par contre, cette influence est moins marquée pour les échantillons de Guadeloupe.

Les teneurs atmosphériques en oxalates ont pu être déterminées sur un plus grand nombre d'échantillons en comparaison des ions nitrates et sulfates. La teneur moyenne, à 130 $\pm$ 110  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  (ou 87 $\pm$ 55  $\text{ng.m}^{-3}$ ), est en accord avec les valeurs reportées dans la littérature (Johansen et al., 2000) pour des mesures en zone océanique (Atlantique). On observe que les teneurs en oxalates sont particulièrement élevées pour l'échantillon Ba1\_60, à 376  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  (ou 210  $\text{ng.m}^{-3}$ ), valeur 3 fois supérieure à la valeur moyenne. Il est donc probable que cet échantillon en particulier ait été transporté depuis des zones plus lointaines et qu'il ait été en contact avec des masses d'air d'influence anthropique ou biogénique.

### 3.2. Discussion sur les valeurs de solubilité

Une des conclusions importantes des travaux présentés dans le [chapitre 3](#), évoquaient que la solubilité du fer dans l'aérosol désertique puisse être intimement liée à sa situation minéralogique. La solubilité du fer est beaucoup plus faible lorsqu'il se trouve dans des minéraux riches en fer, tel la goethite et l'hématite que lorsqu'il est piégé dans les réseaux des aluminosilicates. En effet, si on considère qu'à pH 4,7, la valeur de solubilité du fer libre est égale à 0,001% (solubilité pour l'hématite et la goethite à 15 min, pH 4,7, [Sofitikis, 2004](#)), on peut aisément faire l'hypothèse que 100% du fer dissous est d'origine structurale. Cette conclusion suggère donc que plus la part de fer structurale est importante, plus la solubilité du fer total de l'aérosols est élevée. Pourtant, en mettant en relation le %Fe<sub>structural</sub> avec les valeurs de solubilité, dans le cas de nos échantillons, (cf [figure 4.16](#)) aucune tendance générale ne se dessine en faveur de cette supposition.



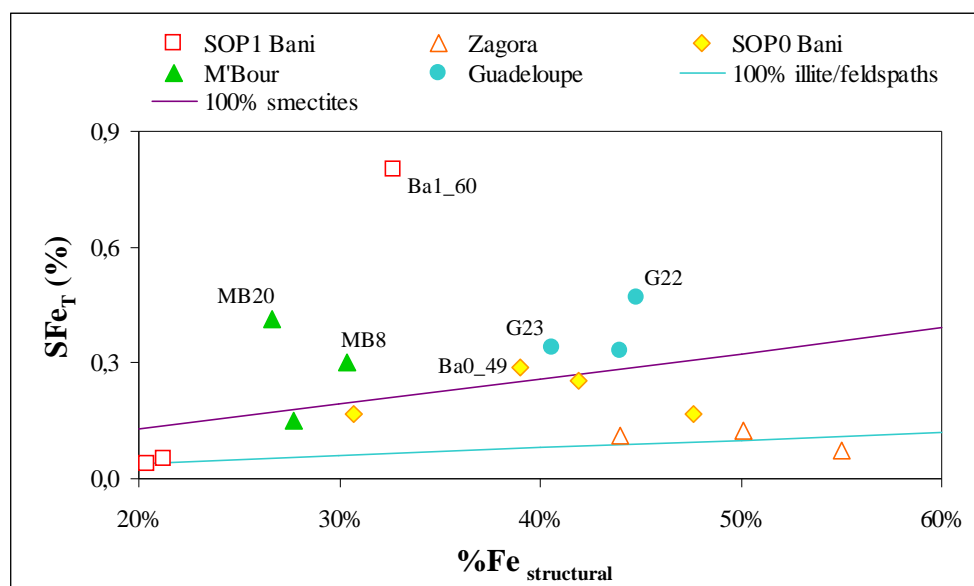
**Figure 4.16 : Solubilité du fer total en fonction du % de fer structural**

Toutefois, ce n'est pas parce que l'on n'observe pas une relation directe entre la solubilité et la part de fer libre que cela remet en cause cette hypothèse. En effet, il faut aussi considérer que la solubilité du fer structurale n'est pas la même selon le minéral considéré. Ainsi, il n'y a pas de raison pour que tous les échantillons présentent la même tendance de solubilité vis-à-vis du fer structurale. En fait, on peut distinguer différents cas d'après les minéralogies que nous avons obtenues sur les filtres : soit le fer est essentiellement issu de l'illite, soit il peut être issu à la fois de l'illite et des smectites (montmorillonite+chlorite), soit il sera lié au

cortège illite/smectites/feldspaths. Ainsi, on peut distinguer plusieurs zones de solubilité en fonction du minéral libérant le fer. Si on considère les résultats obtenus dans le [chapitre 3](#), on peut en conséquence essayer d'estimer la solubilité théorique du fer en fonction de la part de fer libre et de fer structural dans les aérosols selon la formule :

$$4.1 \quad SFe_{\text{théorique}} = (\%Fe_{\text{structural}} * \text{solubilité } Fe_{\text{structural}}) + (\%Fe_{\text{libre}} \times 0.001\%).$$

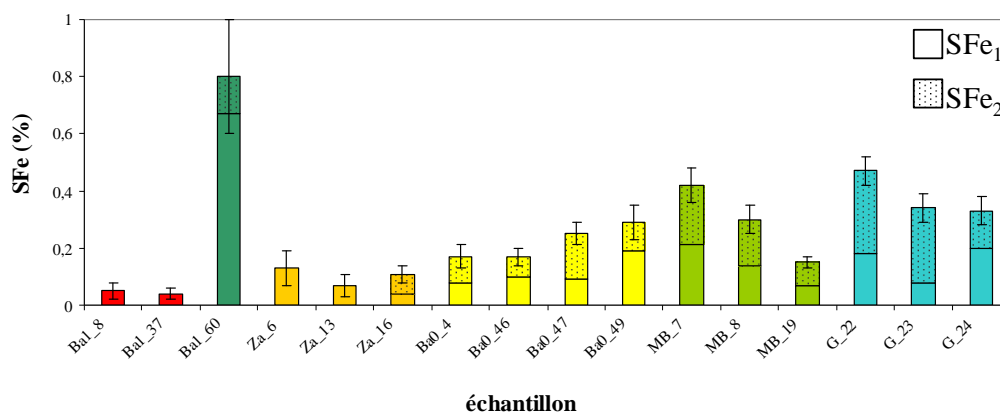
Pour les valeurs de solubilité du fer structural et libre, je m'appuie sur les données obtenues dans le [chapitre 3](#) extrapolées à pH 4.7, soit une valeur de solubilité du fer libre égale à 0,001% (solubilité pour l'hématite et la goethite à 15 min, pH 4.7, [Sofitikis, 2004](#)) et de l'ordre de, 0.2% pour l'illite (valeur mesurée) et de 0.2% pour les feldspaths de type orthose et 0,65% pour les smectites de type montmorillonite (valeurs extrapolées en considérant une solubilité 4 fois plus faible qu'à pH 2). De la chlorite a été détectée sur certains échantillons, notamment sur ceux de Zagora. La chlorite ( $Na_{0,5}(Al,Mg)_6(Si,Al)_8O_{18}(OH)_{12} \cdot 5(H_2O)$ ) est une argile de type smectite où le fer peut être en substitution de Al et Mg dans le réseau. Je n'ai pas testé la solubilité du fer dans ce minéral. Toutefois d'après la situation minéralogique du fer, il devrait appartenir au groupe D comme la vermiculite et la montmorillonite (cf [chapitre 3](#)), pour lequel la solubilité du fer à pH 4.7 devrait être autour de 0.65%, si on considère que la solubilité à pH 4,7 est environ 4 fois inférieure qu'à pH 2. J'ai donc considéré la même solubilité pour les smectites de type montmorillonite et la chlorite. On distingue alors deux zones de solubilité que j'ai reporté sur la [figure 4.17](#).



**Figure 4.17 : Relation entre solubilité et %Fe<sub>struct</sub> dans l'aérosol et représentation de la solubilité théorique du fer en fonction de la part de fer libre dans l'aérosol pour différentes valeurs de solubilité du fer structural (0,2% considérant 100% du fer issu des feldspaths ou d'illite ; 0,65% pour 100% des smectites ou de la chlorite)**

Sur cette figure, il apparaît que la plupart des échantillons présentent des solubilités intermédiaires entre celle correspondant à du fer structural issu à 100% de l'illite ou des feldspaths et du fer structural issu à 100% des smectites ou chlorite, ce qui est à peu près en accord avec les données minéralogiques que nous avons. On notera cependant que des filtres de M'Bour, de Guadeloupe et le filtre Ba1-60 sont au dessus de la limite fixée par les smectites, indiquant soit que le fer est en partie sous forme amorphe, soit qu'il y a d'autres paramètres que la minéralogie qui contrôlent la solubilité. De plus, on voit que pour les filtres prélevés en zones sources à Zagora ou à Banizoumbou (SOP1), les faibles valeurs de solubilités s'accordent avec 100% de feldspaths ou 100% d'illite. Ceci semble correspondre à la minéralogie des filtres de Banizoumbou et de Zagora, où la chlorite ne représente qu'une toute petite fraction de la masse de l'aérosol. D'après ces observations, il peut apparaître un effet du transport ou un effet de paramètres extérieurs. Je discuterai donc dans la suite de ces points.

Pour confirmer un éventuel effet du transport, j'ai présenté sur la [figure 4.18](#) l'ensemble des résultats de solubilité en fonction de la campagne de terrain où les échantillons ont été collectés. On note une légère augmentation de la solubilité au fur et à mesure que l'on s'éloigne des sources. La valeur moyenne de  $SFe_T$  est égale à  $0,08 \pm 0,03\%$  des aérosols collectés à l'émission (en SOP1 à Banizoumbou et à Zagora), à  $0,3 \pm 0,1\%$  pour les aérosols advectés sur le continent et à  $0,38 \pm 0,08\%$  pour les aérosols collectés en Guadeloupe.



**Figure 4.18 : Solubilité du fer (SFe<sub>1</sub> et SFe<sub>2</sub> en %) mesurée après 2 extractions successives à pH 4,7.**



### 3.2.1 Variabilité de la solubilité en zone source

C'est pour les aérosols collectés en zone source, à **Banizoumbou** et à **Zagora**, en période d'érosion locale, que la solubilité du fer est la plus faible ( $S_{FeT}$  moyen 0,08%,  $S_{Fe1}$  0,03%), exception faite pour l'échantillon Ba1-60. Pour cet échantillon, la solubilité élevée ( $S_{FeT}=0,8\pm0,2\%$ ) du fer pourrait être attribuée à l'« histoire » particulière de cet aérosol. En effet, cet échantillon a été collecté en dehors des épisodes d'érosion locale et représente donc l'aérosol de « bruit de fond ». Cet échantillon ne sera donc pas considéré comme un échantillon d'aérosols collectés à l'émission. On a donc deux groupes d'aérosols collectés à l'émission, des aérosols sahéliens collectés à Banizoumbou et des aérosols sahariens collectés à Zagora.

Les valeurs de solubilité observée pour les aérosols de Zagora ( $S_{FeT}=0,10\pm0,03\%$ ) et de Banizoumbou en saison de mousson ( $S_{FeT}=0,05\pm0,01\%$ ) suggère que quelle que soit l'origine et donc la composition minéralogique de l'aérosols, la valeur de solubilité initiale de l'aérosol Nord Africain est faible. La différence de solubilité observée entre ces deux types d'aérosols peut s'expliquer comme nous allons le voir par la composition minéralogique. Les fortes teneurs en fer libre des aérosols sahéliens et la présence de chlorite dans les échantillons de Zagora, permettent d'expliquer de manière très satisfaisante les différences de solubilité.

Pour les échantillons de Zagora, la valeur de fer structural est autour de 50%. De plus, les résultats sur la composition minéralogique montrent un rapport illite/chlorite autour de 6 (K. Kandler, communication personnelle). Sur ces bases, on calcule une valeur de solubilité de l'ordre de 0.12% (avec l'équation 4.1). Cette valeur est très proche de la valeur moyenne mesurée pour ces trois échantillons à 0,10%.

J'ai aussi calculé la valeur théorique de la solubilité du fer pour les aérosols émis à Banizoumbou. On sait qu'ils ne contiennent que 20% de fer structural, apparemment essentiellement sous forme d'illite, ainsi si on utilise la même formule (4.1), on trouve une valeur de solubilité théorique de l'ordre de 0.04%, ce qui correspond bien aux résultats obtenus lors des expériences de dissolution sur les filtres de Banizoumbou. Cette valeur est d'ailleurs comparable avec la solubilité du fer obtenue par [Velay \(2006\)](#) sur la fraction fine des sols de Banizoumbou, laissant supposer que cette fraction est un bon analogue de l'aérosol produit dans cette région.

*Les résultats montrent des valeurs de solubilité faibles ( $\leq 0,13\%$ ) pour le fer des aérosols sahéliens et aérosols sahariens à la source avec toutefois une solubilité environ 2 fois plus*

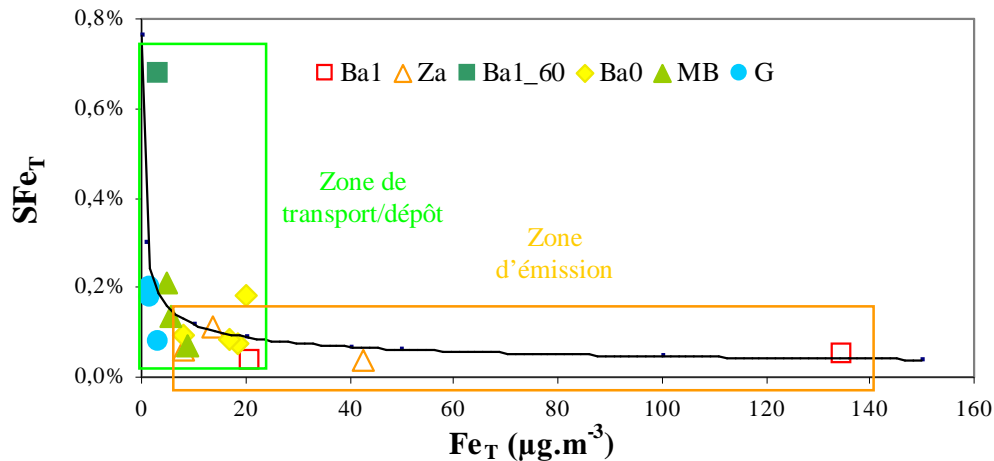
*faible pour les aérosols sahéliens par rapport aux aérosols sahariens. Cette différence de solubilité est explicable en considérant la composition minéralogique de l'aérosol. Les valeurs de solubilité calculées à partir des solubilités théoriques du fer de chaque minéral sont égales aux valeurs de solubilité mesurées. Si on considère le transport et les éventuels processus chimiques qui y sont liés, on peut présumer que selon la composition minéralogique, la solubilité du fer ne sera pas affectée de la même manière par les processus atmosphériques, notamment à cause des fortes teneurs en calcite dans les aérosols sahariens. On sait en effet que la calcite est capable de neutraliser l'effet des espèces acides, qui se mélangent avec les aérosols désertiques (Busek et al., 1999) et donc de limiter l'impact des processus nuageux sur la solubilité du fer. Les aérosols sahéliens, où le fer est essentiellement sous la forme de fer libre, devraient être très sensibles aux processus photochimique selon les résultats du chapitre 3 sur l'hématite qui montrent que la solubilité des (hydr-)oxydes de fer est multipliée par 40 en présence d'oxalates sous irradiation.*

### **3.2.2 Variabilité de la solubilité après transport**

D'après ce qu'on sait dans la littérature, l'effet de l'augmentation de la solubilité avec le transport est souvent reporté par une relation entre la solubilité du fer et ses teneurs atmosphériques totales (Zhu et al., 1997 ; Chen et Siefert, 2004). En général, ils observent une décroissance forte de la solubilité lorsque la charge atmosphérique est élevée. Diverses interprétations peuvent expliquer cette tendance. D'une part, lorsque les auteurs ne s'affranchissent pas de l'effet de mélange, il est fortement probable que pour un site donné, les concentrations fortes soient liées à la présence de particules minérales, peu solubles, et à l'opposé dans le cas de concentrations plus faibles ce sont des particules plus fines, d'origine anthropique, plus solubles, qui dominent. D'autre part, lorsque ce type d'observation est effectué en compilant les données pour des échantillons collectés à différentes distances de leur zone source, on conçoit bien qu'en s'éloignant des régions émettrices, la charge particulaire diminue par sédimentation et la probabilité que l'aérosol ait été vieilli par le biais de différents processus atmosphériques augmente. L'effet simultané de ces deux phénomènes (sédimentation et vieillissement) pourrait donc expliquer la corrélation observée entre la teneur atmosphérique en fer total et sa solubilité.

Contrairement à la plupart des études de la littérature, les valeurs de solubilité et de spéciation redox du fer dissous mesurées dans ces travaux peuvent être attribuées exclusivement au fer d'origine terrigène, par là même, seul l'effet du transport devrait être observable. Ainsi, en

reportant la solubilité en fonction de la teneur totale en fer (cf [figure 4.19](#)), on note qu'en zone source, la solubilité est faible et peu variable alors que les teneurs en fer total s'étendent sur une gamme large (de 8 à 134  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ). Par contre, au cours de leur transport, les teneurs atmosphériques en fer sont plus faibles en moyenne et surtout sont beaucoup moins variables (entre 1 et 20  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) alors que les valeurs de solubilité sont plus fortes et plus dispersées.



**Figure 4.19 :** Solubilité du fer ( $\text{SFe}$  en %) en fonction des teneurs atmosphériques totales en fer ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ).

Bien qu'il ne soit pas possible d'établir une relation simple entre ces deux paramètres dans nos travaux, ces observations suggèrent l'existence d'un effet potentiel du transport atmosphérique sur la solubilité. Toutefois, il faut noter que cette évolution reste faible et que les valeurs de solubilité observées en zone de dépôt (Guadeloupe et M'Bour) n'atteignent pas les valeurs attendues face aux diverses observations déjà effectuées dans ces régions de l'Atlantique. Par exemple, [Baker et al. \(2006\)](#) mesure des solubilités de l'ordre de 2% le long des côtes d'Afrique du Nord-Ouest et de l'autre côté de l'Atlantique les mesures deviennent plus variable, entre 1% et 40% ([Baker et al., 2006](#) ; [Hand et al., 2004](#)). Cependant, comme nous l'avons déjà mentionné, les auteurs ne se sont pas affranchis de l'effet de mélange avec d'autres types de particules qui pourraient contribuer à apporter du fer facilement soluble. De plus, [Baker et Jickells \(2006\)](#) suggèrent que la solubilité est principalement contrôlée par le rapport surface/volume de la particule qui diminue au fur à mesure que l'on s'éloigne des sources. Toutefois, ces auteurs n'ont pas considéré la variabilité de la minéralogie avec le transport, qui pourrait également jouer un rôle.

Parmi les aérosols transportés, on voit, sur la [Figure 4.16](#) ou [4.17](#), qu'il y a deux types de comportements vis-à-vis de la minéralogie, ceux qui sont dans une gamme de solubilité

mettant en évidence que le fer dissous est à la fois issu de l'illite et des smectites (tous les Ba0, MB19, G22) et ceux qui ont des solubilités qui sortent de la gamme (Ba1-60, MB-8, MB-20, G23, G26). Ainsi, si on veut avoir une vision précise de l'effet du transport, il semble qu'on puisse distinguer des échantillons où l'effet de la minéralogie peut-être observé et ceux où d'autres facteurs peuvent jouer. Pour essayer de discuter ces points, il est nécessaire de comparer ce qui est comparable, c'est-à-dire des aérosols issus de même région source. D'après l'origine des aérosols identifiée dans les parties 1 et 2 de ce chapitre, il apparaît que les aérosols collectés après transport sont exclusivement d'origine saharienne. Parmi ceux-ci, on peut distinguer deux sources émettrices :

- le **Sahara occidental** regroupant la Mauritanie, le Maroc (et l'Algérie), identifié pour les filtres de Zagora, de M'Bour et de Guadeloupe
- le **Sahara Nord-oriental** correspondant à la dépression du Bodélé et au Nord du Niger, identifié pour le filtre de SOP0 et le filtre Ba1-60 de la SOP1 à Banizoumbou.

Dans la suite de ce chapitre, je travaillerais donc séparément sur ces deux zones émettrices.

#### **Cas des échantillons originaires du Sahara occidental :**

Du fait de la composition chimique obtenues, il apparaît que les échantillons prélevés à M'Bour et en Guadeloupe sont comparables avec ceux collectés à Zagora en zone source. Si on s'appuie sur cette hypothèse, on voit apparaître une nette dépendance de la solubilité en fonction de la distance à la source (en moyenne : Zagora  $S_{Fe_T}=0.10\%$  ; M'Bour  $S_{Fe_T}=0.29\%$  ; Guadeloupe  $S_{Fe_T}=0.38\%$ ).

Toutefois, si les valeurs de solubilités obtenues à Zagora et en Guadeloupe sont relativement homogènes, ce n'est pas le cas des **échantillons de M'Bour** où les valeurs de solubilité passent du simple au triple, malgré l'homogénéité de leur signature chimique. C'est l'échantillon MB\_19 qui est le moins soluble ( $S_{Fe_T}= 0,15\pm0,07\%$ ) et pour lequel le pH est particulièrement élevé (6,8). Il est probable que la capacité neutralisante élevée de cet échantillon MB19 ait inhibé la solubilité du fer. Finalement, la variabilité de la solubilité du fer est sans doute liée à l'histoire propre de chacun de ces échantillons. Tout d'abord, rappelons que ces trois échantillons correspondent à deux épisodes de poussières minérales distincts. De plus, comme nous l'avons mentionné plus haut, nous ne nous sommes pas totalement affranchis d'un apport potentiel de particules anthropiques car les masses d'air, en provenance du Nord, ont pu être influencées par les émissions de la ville de Dakar ou de

M'Bour. D'ailleurs les teneurs en sulfates non marin et en nitrate élevées dans ces échantillons suggèrent effectivement un apport de composés d'origine anthropique (**Tableau 4.3**). Si on considère cet apport anthropique, combiné à l'effet de la calcite, il n'est pas étonnant de trouver des solubilités du fer pour les échantillons MB8 et MB20 correspondant à des valeurs contrôlées par la dissolution de fer amorphe et une valeur plus faible pour l'échantillon MB19 où, malgré les apports anthropiques, c'est la présence de calcite, à travers le pH, qui contrôle la valeur de solubilité.

L'analyse des **échantillons collectés en Guadeloupe** montre une influence marine, tout comme les échantillons de M'Bour mais par contre semblent avoir été moins soumis à des apports anthropiques (**Tableau 4.3**). La solubilité du fer mesurée après deux extractions varie peu ( $S_{Fe_T}$  entre 0,31 et 0,45%) et est toujours supérieure aux mesures réalisées en zone source. Par contre après une seule extraction, les valeurs sont plus dispersées ( $S_{Fe_1}$  entre 0,08 et 0,20%), et la solubilité du fer pour l'échantillon G\_23 est du même ordre de grandeur ( $S_{Fe_1}=0,08\%$ ) que celles mesurées en zone d'émission ( $S_{Fe_1}$  moyen  $=0,06\%$ ).

#### **Les échantillons issus du Nord-Est du Sahara :**

**Les échantillons Ba0 (4,46 ,47 et 49)** collectés en saison sèche ne semblent pas avoir été affectés par leur transport dans l'atmosphère, puisque la solubilité théorique observée correspond à leur minéralogie. Toutefois, le problème de ces échantillons est qu'il n'y a pas de point de comparaison avec des aérosols collectés en zone d'émission. En cette saison sèche, la probabilité que les aérosols aient été vieillies par des processus nuageux est quasiment nulle. Ainsi, la variabilité de la solubilité serait plutôt attribuée à des processus atmosphériques de type physique (sédimentation) ou à l'origine de l'aérosol qui diffère d'un échantillon à l'autre.

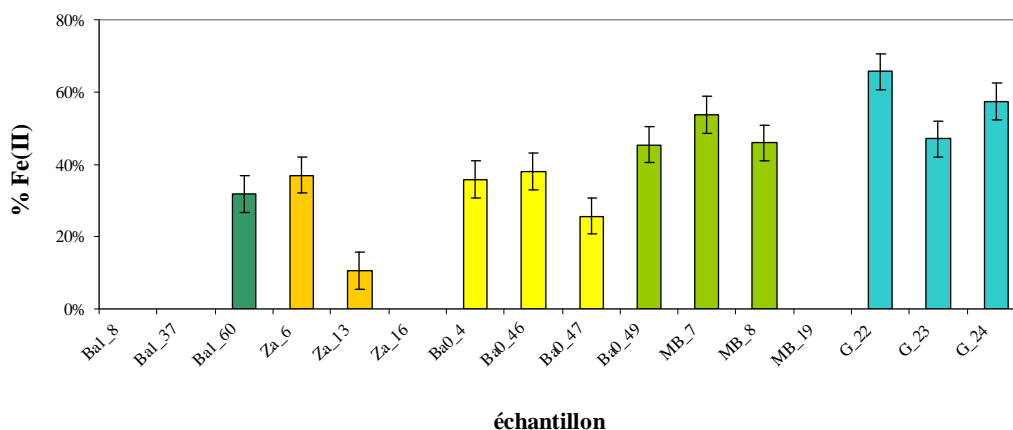
**L'échantillon Ba1\_60** collecté à Banizoumbou en SOP1, se distingue avec une valeur de solubilité relativement forte ( $0,7\pm0,2\%$ ), qui est très supérieure à celle attendue en considérant uniquement la minéralogie. En cette période de mousson, il est fortement probable que les particules de cet échantillon, qui représente le bruit de fond, aient été impliquées dans des processus nuageux capables d'augmenter la solubilité du fer. Les analyses chimiques et minéralogiques montrent que sa composition n'est pas strictement identique à celles des aérosols locaux et il y a tout lieu de croire, au vu des zones de formation des lignes de grain à la période du prélèvement, qu'il s'agit d'aérosols originaires de l'Aïr: ces teneurs en calcium sont trois fois plus élevées et du gypse ( $CaSO_4$ ) a été détecté comme cela est le cas dans es

aérosols de SOP0. De plus, pour cet échantillon, les teneurs en oxalates et en nitrates sont particulièrement élevées (cf [tableau 4.3](#)) et sont probablement liées à l'origine des masses d'air. On sait en effet que les systèmes convectifs se forment, en cette saison, par la réunion des masses d'air humides arrivant du golfe de Guinée, chargées en composés biogéniques issus de la végétation luxuriante de cette région et de composés anthropiques liés au bassin industriel sur le golfe, avec les masses d'air sèches du Sahara central. Finalement, il est probable que la solubilité particulièrement élevée de cet aérosol résulte de l'effet combiné de processus nuageux d'évapo-condensation et de mélange avec des masses d'air biogéniques ou anthropiques capable d'induire des conditions particulièrement acides dans les gouttes d'eau nuageuses et donc de rendre le fer plus soluble ([Desboeufs et al., 2001](#)).

*En conclusion, l'ensemble de ces mesures montrent que les aérosols collectés juste après leur émission ont des solubilités faibles ( $\leq 0,13\%$ ) et peu variables et que les aérosols sahariens transportés sur le continent en saison sèche sont moins solubles qu'en saison des moussons lorsque le vieillissement des particules par le biais de processus nuageux est possible. Les aérosols collectés à M'Bour, sans doute influencés par des émissions anthropiques, sont 3 à 4 fois plus solubles que ceux collectés dans leur zone d'émission à Zagora sauf lorsque la capacité neutralisante est particulièrement élevée. Et finalement, les aérosols collectés en zone de dépôt, après plusieurs milliers de kilomètres parcourus dans l'atmosphère atteignent des valeurs de solubilité 4 à 5 fois plus élevées que les aérosols collectés à l'émission.*

### 3.3. Discussion sur les valeurs de spéciation redox

En ce qui concerne la spéciation redox du fer dissous, on observe une variabilité assez marquée quelque soit le lieu et la période de collecte avec toutefois une tendance à l'augmentation en s'éloignant des zones sources (cf [figure 4.20](#)). En moyenne, le %Fe(II) mesurés dans les échantillons collectés en zone aride et semi-aride (32%) est plus faible que pour les aérosols de M'Bour et de Guadeloupe (54%).



**Figure 4.20 : Spéciation redox du fer dissous (%Fe(II)) mesuré après la 1<sup>er</sup> extraction.**

Aucune relation n'a pu être mise en évidence entre la composition minéralogique de l'aérosol et la spéciation redox du fer en phase dissoute. Seul l'effet du transport peut être mis en avant. Dans le [chapitre 3](#), nous avons vu que la composition chimique de la phase aqueuse avait un impact très significatif sur la spéciation redox du fer dissous. Dans le cas de dissolution d'aérosol de terrain, la composition chimique de la phase aqueuse est très variable, notamment en ce qui concerne les ions qui pourraient agir sur ce paramètre (oxalates, nitrates, sulfates). Les valeurs de %Fe(II) plus élevées pour les échantillons de M'Bour et de Guadeloupe pourraient ainsi être attribuées aux teneurs en ions nitrates et sulfates aussi plus élevées pour ces échantillons (cf [tableau 4.3](#)). Comme cela a été discuté dans le [chapitre 3](#), la présence de ces ions en solution pourrait induire une dissolution réductrice et donc favoriser la présence de fer à l'état réduit. Par ailleurs, il est possible également que l'irradiation, subie par les échantillons au cours de leur transport influent sur la mesure de ces paramètres comme l'a mis en évidence [Zhuang et al., 1992](#).

Toutefois, l'ensemble de ces hypothèses n'a pu être confirmé dans le cadre de ce travail car aucune relation directe n'est visible entre la spéciation redox du fer et les différents paramètres énoncés dans cette partie.

## 5 CONCLUSION

A partir des nombreux échantillons d'aérosols récoltés au cours de diverses campagnes de mesure en Afrique de l'Ouest et en Guadeloupe, 16 d'échantillons ont été sélectionnés pour l'étude de la solubilité du fer et de la spéciation redox du fer dissous. Comme un des objectifs de ces travaux était de mettre en évidence l'impact potentiel des propriétés intrinsèques de



l'aérosol désertique sur la solubilité du fer d'un point de vue quantitatif et qualitatif, le choix s'est porté autant que possible sur des aérosols exclusivement d'origine désertique.

La méthode expérimentale utilisée, décrite dans le [chapitre 2](#), permet donc de déterminer la solubilité cinétique du fer ainsi que son état d'oxydation une fois dissous. Cependant, au regard des faibles solubilités obtenues et de la limite de détection relativement élevée de la méthode de spéciation redox du fer dissous, cette mesure n'a pu être appliquée à l'ensemble des échantillons.

Au final, nous disposons donc de 16 valeurs de solubilité et de 12 valeurs de spéciation redox sur 4 lieux géographiques différents : (i) en zone source à Banizoumbou au Niger, à Zagora au Maroc ; (ii) en zone d'export vers l'océan à M'Bour au Sénégal et (iii) en zone de dépôt en Guadeloupe.

Une des premières observations montre que, quel que soit le lieu ou la période de collecte, la solubilité du fer terrigène est toujours faible (<1%) et peu variable par rapport à celles généralement reportées dans la littérature. Nous avons pu observer une légère tendance à l'augmentation de la solubilité avec le transport sans pour autant atteindre en Atlantique Ouest, des valeurs de solubilité de l'ordre de grandeur de celles généralement mesurées dans cette région (>10%, [Hand et al., 2004](#) ; [Baker et Jickells, 2006](#) ; [Chen et Siefert, 2004](#)). En moyenne la solubilité du fer dans les aérosols sahariens atteint des valeurs de l'ordre de 0,5% à plusieurs milliers de kilomètres de leur zone d'émission (Guadeloupe), valeur 5 fois supérieure à celle mesurée à l'émission (0,1% pour les aérosols sahariens).

C'est en zone source que la solubilité du fer est la plus faible : de l'ordre de 0,1% pour les aérosols sahariens, collectés à Zagora, et de 0,05% pour les aérosols sahéliens collectés à Banizoumbou. La différence de solubilité entre ces deux types d'aérosols résulte avant tout de la spéciation minéralogique du fer, c'est-à-dire de la distribution relative entre fer « libre » et fer « structural ». Nous avons vu qu'il était possible, pour ces aérosols non transportés, d'estimer de manière très satisfaisante la solubilité du fer à partir des valeurs individuelles de solubilité de chaque minéral et de leur distribution relative dans l'aérosol. Ces résultats suggèrent donc que la solubilité du fer, à la source, est dépendante de la composition minéralogique des aérosols et donc paramétrisable en considérant la solubilité du fer de chaque minéral.

Dans le cas des aérosols transportés, on constate que dans la plupart des cas, la solubilité mesurée est supérieure à la solubilité théorique évaluée à partir de la composition

minéralogique. Ces résultats mettent en avant les limites de l'approche minéralogique telle qu'elle est conçue dans ces travaux. Pour prendre en compte l'effet du transport sur la minéralogie, et donc sur la solubilité du fer, il serait nécessaire de quantifier clairement les modifications de la situation minéralogique du fer au cours de son transport dans l'atmosphère. On sait par exemple que les processus nuageux sont capables de transformer le fer structural ou libre en fer amorphe beaucoup plus soluble (Desboeufs et al., 2001). Or, les méthodes de caractérisation du fer utilisées ici (SFX, DRX et CBD) ne permettent pas de discerner le fer libre du fer amorphe. Finalement, pour envisager une paramétrisation de la solubilité du fer via la composition minéralogique de l'aérosol, il faut avant tout comprendre et quantifier clairement comment la situation minéralogique du fer va évoluer au cours de son transport.

D'autre part, la composition minéralogique de l'aérosol peut avoir un impact indirect sur la solubilité en jouant sur le pH de la phase aqueuse. On sait que la présence de calcite dans certains de ces aérosols tend à augmenter le pH de la phase aqueuse (cas de l'échantillon MB19). Cet effet neutralisant peut, tout d'abord, avoir un impact direct sur la solubilité en contrôlant le pH de la phase aqueuse mais peut avoir aussi un impact indirect en limitant l'effet acidifiant lors de mélange avec des composés acides (de type  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Par contre, en ce qui concerne l'état redox du fer dissous, les résultats de ces travaux ne suggèrent aucun lien particulier avec la composition minéralogique de l'aérosol mais semblent plutôt indiquer que ce soit la composition chimique de la phase aqueuse qui joue sur ce paramètre. Le %Fe(II) est d'autant plus grand dans les cas de mélange avec des composés de type sulfate, nitrate ou chlorure sont présents (cas des aérosols de M'Bour et de Guadeloupe). Toutefois, on ne peut conclure ici sur l'effet de ces ions sur l'état redox du fer car, d'autres facteurs peuvent avoir été impliqués, comme l'irradiation au cours du transport comme cela a été suggéré par Zhuang et al., 1997.

## CHAPITRE 5 : MESURES DANS LES PLUIES

Un des objectifs, au cours des campagnes auxquelles j'ai participé, était de réaliser directement sur le terrain, c'est-à-dire dans les pluies, des mesures de solubilité et de spéciation redox du fer dissous avec la méthode décrite dans le [chapitre 2](#). Ces mesures de terrain présentent plusieurs intérêts dans le contexte de cette thèse : (i) Tout d'abord, elles nous ont permis d'acquérir des données pour quantifier la solubilité et la spéciation « réelle » du fer dans les eaux de pluies, (ii) ensuite, grâce à une caractérisation chimique la plus exhaustive possible de la pluie, elles permettront d'identifier un certain nombre de facteurs qui influencent sur ces deux paramètres, et (iii) finalement, ces mesures quasi in situ, serviront de point de comparaison pour les mesures de solubilité et de spéciation redox effectuées en laboratoire à partir d'aérosols collectés dans les mêmes zones géographiques.

Cependant, pour que ces mesures s'intègrent dans le cadre de cette thèse, les pluies collectées doivent présenter des caractéristiques de pluies terrigènes, définies comme une pluie fortement influencée par la présence d'aérosols désertiques. Malheureusement, au cours de la mission en Guadeloupe, en mai 2005, aucun évènement de pluie associé à un épisode de poussière désertique n'a pu être prélevé. Les mesures effectuées en Guadeloupe ne seront donc pas présentées dans le cadre de ce chapitre mais par contre, elles ont été utilisées pour valider le protocole de collecte ([Journet et al., 2007](#)). Dans ce chapitre, seules les mesures réalisées à Banizoumbou au cours de la SOP1-2 au mois de juin et juillet 2006 seront présentées. La discussion, ici, se limitera aux caractéristiques chimiques des pluies en zone source et plus particulièrement à la solubilité du fer et à sa spéciation redox une fois dissous.

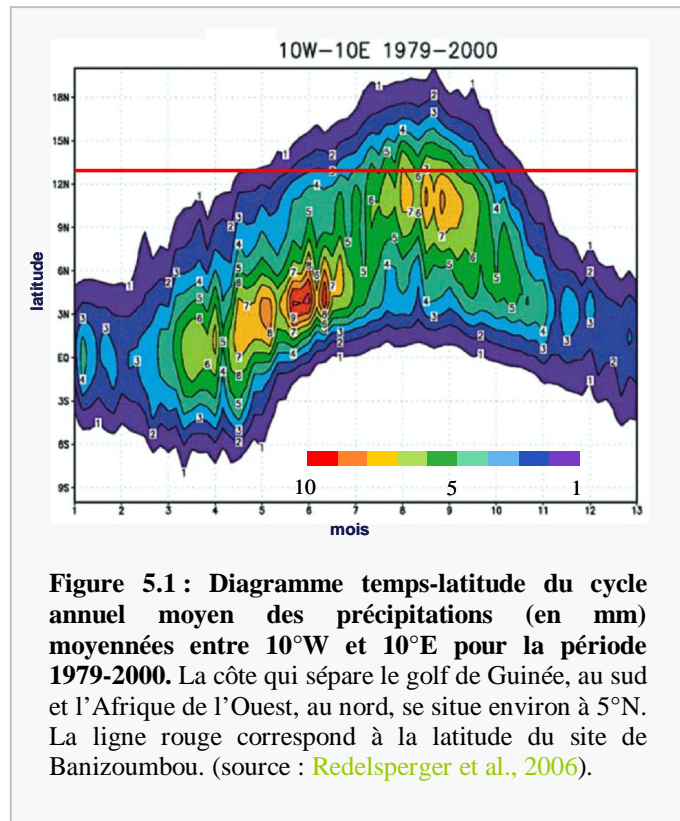
## 1. SPECIFICITES DES EVENEMENTS PLUVIEUX AU NIGER

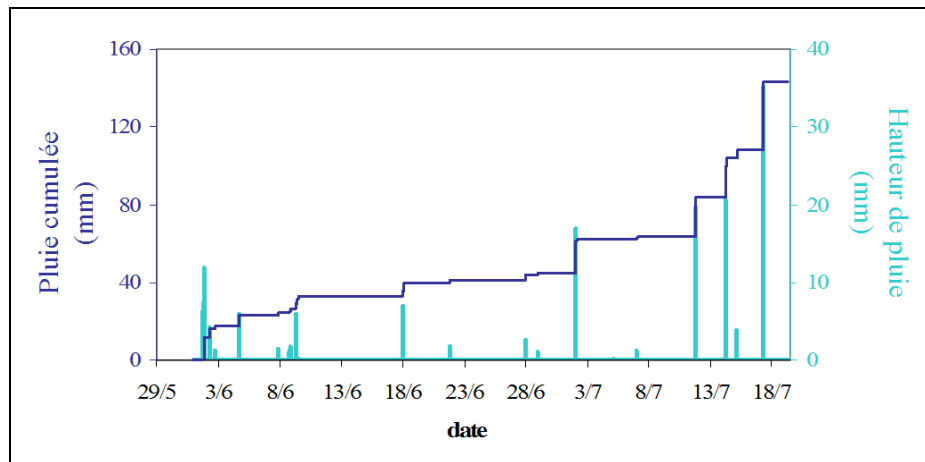
### 1.1 Météorologie en saison des moussons

Le cycle des saisons en Afrique de l'Ouest est déterminé par le déplacement en latitude de la zone qui sépare les masses d'air continentales, chaudes et sèches, du Sahara des masses d'air océaniques, plus humides, de l'Atlantique. Cette zone de convergence, appelée zone de convergence intertropicale (ZCIT), est le siège d'importants développements convectifs et d'abondantes précipitations. L'apparition des précipitations à Banizoumbou (13°N) correspond donc à la remontée vers le Nord de la ZCIT vers le mois de juin.

La figure 5.1 qui représente le diagramme temps-latitude des précipitations en Afrique de l'Ouest (10W-10N) illustre efficacement la transition brusque, qu'on appelle couramment le « saut de mousson », entre saison sèche et saison des moussons dans la bande sahélienne.

En 2006, après le saut de mousson », vers la fin du mois juin, les précipitations se sont accentuées, non sur l'occurrence des événements, mais sur leurs intensités. En effet, en représentant l'évolution temporelle des précipitations cumulées et des précipitations par événement (en mm) sur la figure 5.2, on remarque que la répartition du nombre de précipitations est à peu près homogène tout au long de la campagne de mesures, alors que le taux de précipitation a quasiment doublé au mois de juillet par rapport au mois de juin.





**Figure 5.2 : Evolution temporelle du taux de précipitation par évènement et des quantités de pluie cumulées (en mm) entre le 29 mai et le 18 juillet 2006 mesuré à Banizoumbou.** En bleu foncé : cumul des précipitation (échelle à gauche) et en bleu clair : précipitations par évènement (échelle à droite).

Parmi les 18 évènements de pluie observés, 10 d'entre eux ont pu être récoltés sur le site de Banizoumbou. Le **tableau 5.1** énumère, pour chacun des évènements échantillonnés, les quantités et la durée des précipitations, le type du système précipitant ainsi que quelques données temporelles.

N°	date	Nuit/jour	Type et origine de l'évènement	pluies	
				Durée (min)	Quantité (mm)
1	02/06/06	jour	Convectif local	5	1,8
2	04/06/06	jour	Convectif local	30	4,5
3	08/06/06	nuit	Ligne de grain locale	21	2,1
4	09/06/06	jour	*Système intermédiaire	21	6,6
5	17/06/06	nuit	Ligne de grain de l'Aïr	213	6,2
6	27/06/06	nuit	Convectif local	99	2,4
7	02/07/06	nuit	Gros grain de l'Aïr	54	20
8	11/07/06	jour	Convectif local	25	19
9	14/07/06	nuit	Convectif de l'Aïr	68	21
10	17/07/07	jour	Ligne de grain Air	93	38

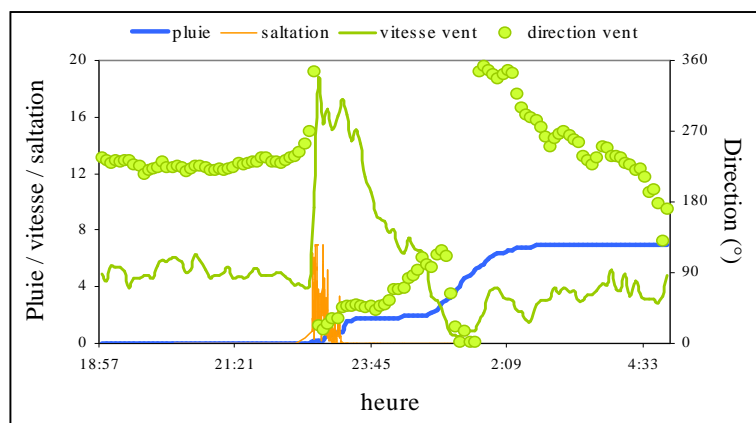
**Tableau 5.1 : Caractéristiques des évènements de pluies récoltés à Banizoumbou en 2006.** L'origine de l'évènement, observé par satellites, donne la région de formation du système. \*Les systèmes intermédiaires sont des systèmes qui présentent des caractéristiques convectives et stratiformes.

La quasi totalité des précipitations observées pendant cette période est liée à la présence de systèmes convectifs de type cellule orageuse ou ligne de grain, d'origine locale ou formées plus au Nord dans le massif de l'Aïr. Nous avons vu dans le [chapitre 3](#) que le passage de ces systèmes convectifs sur ces zones encore arides provoque, à l'avant d'importants soulèvements de poussière. Une partie de ces poussières est ensuite rabattue vers le sol par les précipitations qui suivent. La photographie de la [figure 5.3](#), prise à Banizoumbou au moment du passage d'une cellule convective, illustre ce phénomène de soulèvement et de rabattement par les précipitations.



**Figure 5.3 : Photographie d'un système orageux local observé à Banizoumbou le 11 juillet 2006**

Ce type d'évènement généralement court mais intense peut être caractérisé par des paramètres météorologiques bien précis, comme ceux reportés sur la [figure 5.4](#). Le passage d'une cellule convective induit un changement brusque de la direction du vent accompagné d'une augmentation rapide de sa vitesse. Le vent au sol atteint alors des vitesses assez élevées pour induire un phénomène de saltation et lorsque les poussières sont prises dans le mouvement ascendant du nuage, elles peuvent être injectées à plusieurs kilomètres d'altitude dans l'atmosphère.



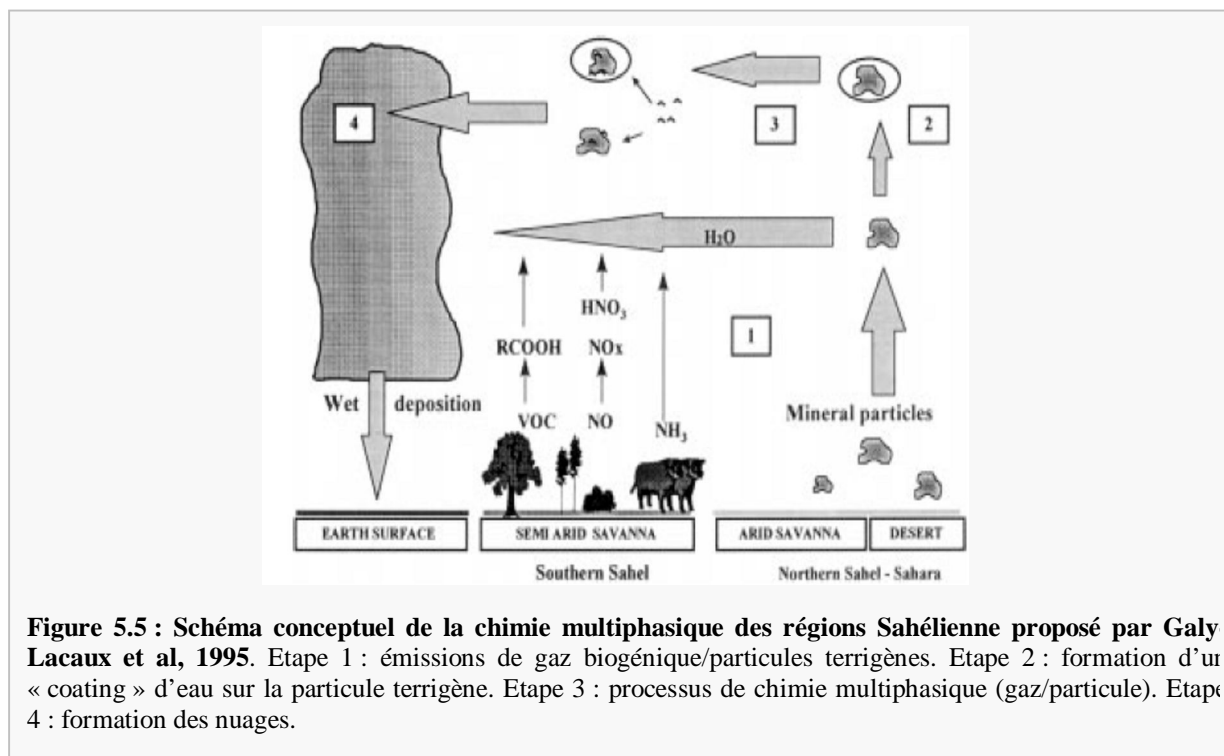
**Figure 5.4 : Caractéristiques météorologiques d'un système orageux local observé à Banizoumbou le 17 juin 2006 : pluie cumulée en mm, saltation en chocs/1000, vitesse de vent en  $\text{m.s}^{-1}$  et de direction du vent. Le phénomène de saltation a été mesuré à l'aide de saltiphone, qui est un capteur microphonique orienté au vent qui compte les impacts de grains soulevés. Les mesures intégrées sur 2 min permettent de déterminer le début, la fin ainsi que l'intensité d'un évènement d'érosion.**

Les quantités de poussières émises dans l'atmosphère par le passage d'un évènement de type convectif dépendent de l'ensemble des paramètres météorologiques qui caractérisent l'évènement mais dépendent également du taux d'humidité des sols et de la couverture végétale. Au cours de la campagne de mesures à Banizoumbou, en début de saison des pluies, la végétation n'a pas eu le temps de se développer suffisamment pour stopper les phénomènes de saltation.

## 1.2 Evolution au cours d'une précipitation

Les premières gouttes de pluie, qui lessivent l'atmosphère après des évènements de saltation, sont fortement chargées en particules terrigènes. On a donc un effet marqué des particules fraîchement émises au début du cycle de précipitation. A l'opposé, la fin du cycle devrait être plus marqué par les particules ayant servi de noyaux de condensation des nuages. Il est donc fortement probable que la composition des pluies évolue au cours du temps. Selon le modèle conceptuel de la chimie atmosphérique des régions Sahéliennes proposé par [Galy-Lacaux et al. \(1995\)](#) (voir [figure 5.5](#)), les particules terrigènes serraient à la base de la formation des CCN, notamment en flux de mousson lorsque l'humidité de l'air est suffisamment élevée. Afin de discriminer l'effet, sur les paramètres mesurés, des particules terrigènes fraîchement émises de celles ayant servi de noyaux de condensation, les pluies ont été prélevées non pas de manière globale mais avec un séquençage dans le temps. Pour chaque pluie, plusieurs échantillons ont été collectés à différents moments afin de couvrir l'ensemble de l'évènement précipitant. Avec ce type de prélèvement, les échantillons collectés en début des pluies devraient donc être marqués par l'ensemble des particules présentes dans l'atmosphère contrairement aux échantillons suivants.





La distribution temporelle du séquençage est reporté dans le [tableau 5.2](#) avec pour chaque échantillon le volume prélevé et le type d'analyses réalisées sur la phase aqueuse (pH, composition cationique/anionique, spéciation redox du fer) et la phase particulaire (composition élémentaire).

Le prélèvement séquentiel est donc une méthode utile, d'une part, (i) pour prendre en compte l'effet des fortes teneurs atmosphériques en poussières sur la charge particulaire et son évolution au cours d'un cycle de précipitation et, d'autre part, (ii) pour évaluer l'impact du type de particules sur la composition chimique des pluies. Au final, cette méthode de prélèvement nous aidera à évaluer les conséquences de ces deux paramètres, sur la solubilité ainsi que la spéciation redox du fer.

N° pluie	date	Début de la pluie	N° échantillon	Début du prélèvement	Durée (min)	Charge particulaire (mg.l <sup>-1</sup> )	Volume de pluie prélevée (ml)	Analyses				
								FX	particulaire	pH	FER	ICP
1	02/06	16H30	1	16L35	5	2,7.10 <sup>2</sup>	31,06				X	
2	04/06	17H35	2a	17b35	10	3445	46,45	X		5,2	X	X
			2b	17b45	15	68	51,15	X		5,3	X	X
3	08/06	19H31	3a	19H31	13	-	32,16	-		-	-	X
			3b	19H44	16	25	57,15	X		5,0	X	X
4*	09/06	7H30	4	11H14	21	1,3.10 <sup>3</sup>	31,08	X			X	X
			5a	23H09	51	1,481.10 <sup>4</sup>	49,00	X			X	X
5	17/06	23H09	5b	00H05	85	411	147,59	X		6,1	X	X
			5c	01H30	77	64	76,03	X		4,8	X	X
6	27/06	23H25	6a	23H25	13	283	57,68	X			X	X
			6b	23H38	77	358	28,47				X	X
			7a	05H12	6	285	110,14	X		4,9	X	X
7	02/07	00H09	7b	05H18	25	221	53,76	X		5,2	X	X
			7c	05H42	23	28	283,96	X		5,3	X	X
			8a	18H37	9	336	50,15	X		5,7	X	X
8	11/07	18H31	8b	18H46	9	100	174,18	X		4,7	X	X
			8c	18H55	7	58	316,03	X		5,3	X	X
			9a	5H28	11	223	176,97	X		5,1	X	X
9	14/07	5H25	9b	5H39	13	31	210,56	X		5,1	X	X
			9c	5H52	44	23	133,52	X		4,7	X	X
			10a	7H24	12	137	244,25	X		5,8	X	X
			10b	7H36	11	121	316,96	X		6,0	X	X
10	17/07	2H23	10c	7H47	20	20	381,18	X		4,7	X	X
			10d	9H00	30	7,9	201,69			3,6		

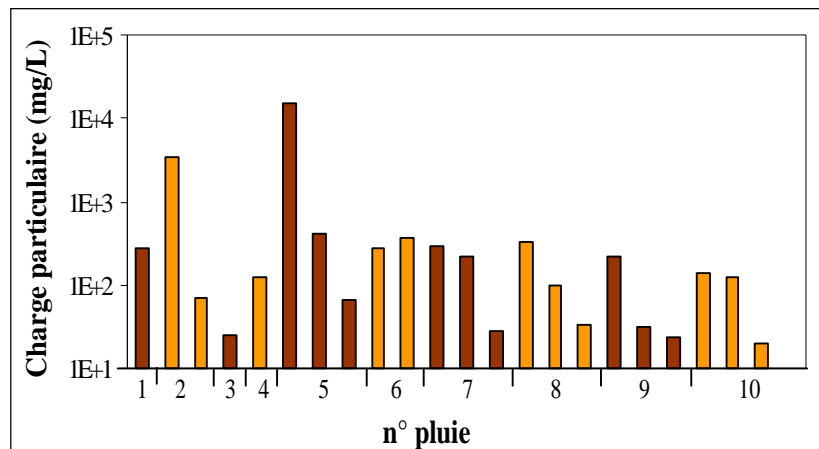
Tableau 5.2 : Données caractérisant le séquençage de la collecte des pluies à Banzoumbou. FX : analyses élémentaires phases particulaire; FER : spéciation redox du fer dissous ; ICP : analyses élémentaires de la phase dissoute ; CI : analyses anioniques.

## 2. CARACTERISTIQUE DES PLUIES TERRIGENES EN ZONE SOURCE

L'étude de la composition de la phase aqueuse et particulaire est une étape nécessaire pour discuter de la solubilité du fer et de sa spéciation redox. En effet, on sait que certains des paramètres mesurés (charge particulaire, pH, complexants du fer) peuvent influencer la solubilité ou l'état redox du fer.

### 2.2 La phase particulaire

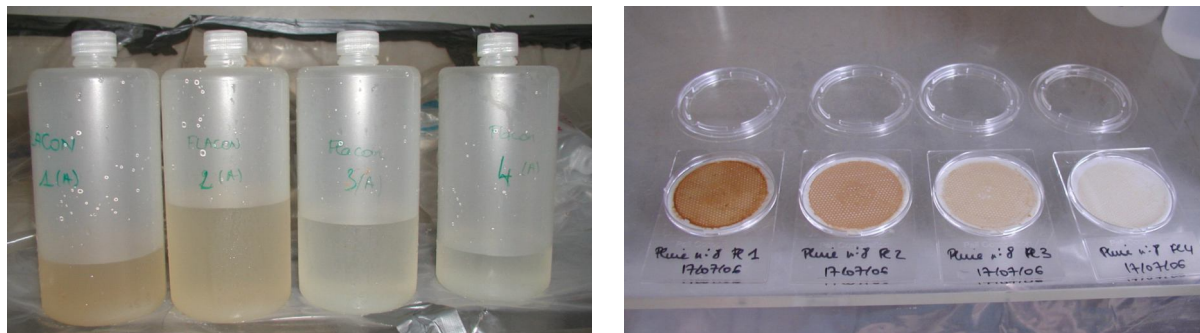
Nous avons vu qu'une des spécificités des pluies nigériennes est qu'elles surviennent quasiment toujours après un soulèvement de poussières. De ce fait, la concentration en particules dans les premières gouttes de pluies va être fortement influencée par les quantités émises lors du soulèvement. Or, il est important de considérer ce paramètre de charge particulaire, car il va jouer sur les quantités de fer présentes dans nos échantillons. La charge particulaire, calculée en divisant la masse de particules pesée sur la membrane de filtration par le volume de pluie collectée s'étend sur une large gamme, de 7,9 mg/l à plus de 14 g/l (cf [figure 5.6](#)). Le maximum atteint ici est très supérieur aux valeurs maximales rapportées dans la littérature de l'ordre de 8mg/L ([Ridame et Guieu, 2002](#)).



**Figure 5.6 : Evolution temporelle de la charge particulaire (mg/L) des échantillons de pluies collectées à Banizoumbou en SOP1-2.**

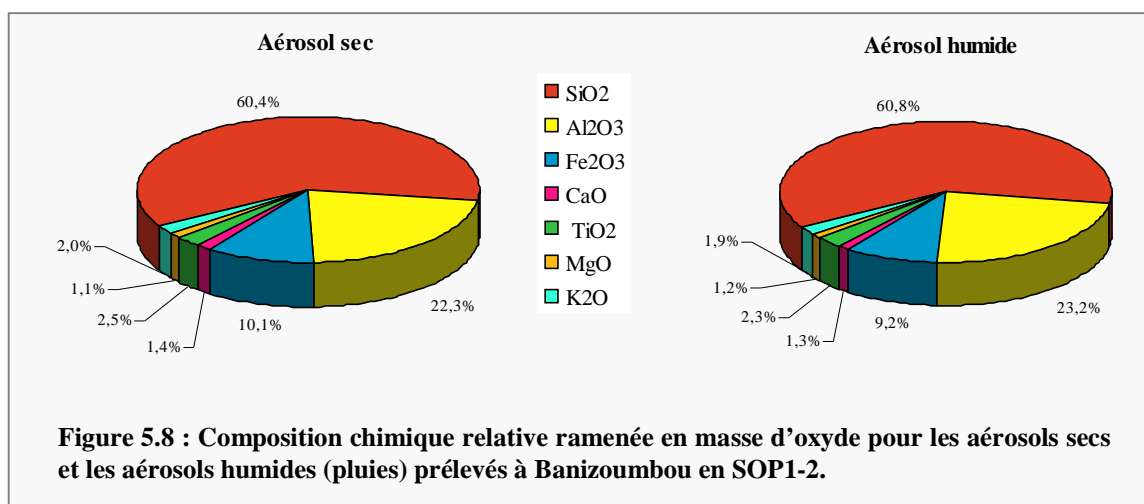
Comme nous l'avons dit, la variabilité de ce paramètre dépend d'une part des quantités de poussières émises avant le début des précipitations mais dépend également du volume de pluie prélevé pour chaque échantillon et particulièrement pour le premier. Or, pour des questions de gestion du séquençage de la collecte, le volume de pluie récolté était différent d'un prélèvement à l'autre. Il est donc difficile de commenter l'évolution de ce paramètre d'une pluie à l'autre. Par contre, grâce au prélèvement séquentiel, il est possible de se rendre

compte de l'évolution au cours d'une même pluie. On voit alors une diminution quasi-systématique de la charge particulaire au cours d'une pluie, particulièrement lorsqu'elle est très élevée en début de pluies (cas des pluies n°2 et 5). L'évolution est telle qu'on observe, à l'œil nu, une différence de couleur très nette entre les premiers et les derniers échantillons d'une pluie (voir [figure 5.7](#)).

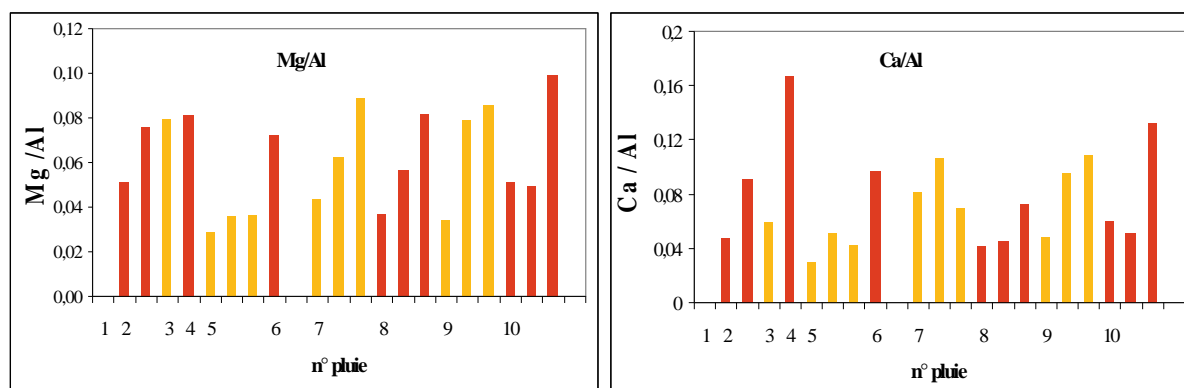


**Figure 5.7 :** Photographies illustrant l'évolution temporelle de la charge particulaire dans la pluie n°10 collectée au préleveur séquentiel automatique le 17/07/06 à Banizoumbou. Evolution temporelle de gauche à droite pour (a) les échantillons non filtré et (b) la phase particulaire obtenu après filtration à 0,2µm.

Les résultats d'analyse SFX, sur la composition élémentaire de la phase particulaire sont données en [annexe 9](#). Toutefois, afin d'avoir une idée de la composition des aérosols avant leur contact avec la phase aqueuse et pour la comparer avec les aérosols secs, il faut tenir compte des éléments passés en phase dissoute notamment pour les éléments facilement mobilisables tels Ca, Na, K ou Mg (cf [annexe 9](#)) pour les résultats ICP-AES de la composition élémentaire en phase dissoute). En prenant en compte la phase dissoute et la phase particulaire, on arrive à une composition chimique typique de l'aérosols sahélien (cf [figure 5.8](#)) avec de fortes teneurs en fer ( $\%Fe = 6 \pm 1\%$  en moyenne) et de faibles teneurs en calcium ( $Ca = 0,1 \pm 0,2\%$  en moyenne).



Au cours d'une pluie, on observe une évolution de la composition élémentaire relative, notamment pour les rapports  $\text{Ca}/\text{Al}$  et  $\text{Mg}/\text{Al}$  (cf [figure 5.9](#)) qui augmentent quasi systématiquement entre le début et la fin d'une pluie. En comparant les rapports moyens  $\text{Ca}/\text{Al}$  et  $\text{Mg}/\text{Al}$  de début de pluie et de fin de pluie avec ceux mesurés dans les aérosols collectés à Banizoumbou en SOP1-2, on remarque qu'en début de pluie, ils sont équivalents aux aérosols locaux émis juste avant les précipitations et qu'en fin de pluie, ils sont représentatifs de l'aérosol ambiant qui peut avoir été advecté depuis des régions plus lointaines (cf [chapitre 4 §2.1](#)).



**Figure 5.9 :** Evolution temporelle des rapports élémentaires (en masse)  $\text{Mg}/\text{Al}$  et  $\text{Ca}/\text{Al}$  dans les échantillons de pluies de Banizoumbou (données corrigées de la perte par dissolution).

## 2.2 La phase dissoute

Le pH mesuré dans les pluies est variable, entre 3,6 et 6,1 avec un maximum de valeurs comprises entre 4,7 et 5,5. Aucune tendance particulière au cours du temps ne peut être dégagée et on observe parfois de très fortes variabilités au cours d'une même pluie. Par exemple, c'est pour la pluie n°10 que les deux extrêmes ont été observés. Comme en cette saison à Banizoumbou, les aérosols en suspensions dans l'air sont d'origine sahélienne, leurs teneurs en carbonates de calcium sont très faibles en comparaison des aérosols sahariens. De ce fait, la capacité de neutralisation de ces aérosols est nulle, comme nous l'avons par ailleurs observé au cours de la dissolution de ce type d'aérosols en laboratoire (cf [chapitre 4](#)). En conséquence, nous n'observons pas de corrélation entre le pH de nos pluies et les teneurs en calcium dissous, même en distinguant le début de la fin des pluies.

La composition chimique, en ions majeurs dissous, mesurée dans nos échantillons est tout à fait comparable à celle de [Galy-Lacaux et al \(1998\)](#) et [Modi et al. \(1995\)](#) pour des pluies collectées dans la même région (cf [tableau 5.3](#)). La seule différence notable apparaît sur le rapport moyen de  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  qui, dans notre étude, est particulièrement faible (0,22) par rapport

à ceux rapportés par ces auteurs (1,0 pour [Modi et al., 1995](#) et 0,67 pour [Galy-Lacaux et al., 1998](#)). Il est probable que ce soit le constat d'une contamination en ions chlorures suite aux protocoles de lavage qu'a subi tout le matériel de collecte (cf annexe 3).

ref	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	pH
Ces travaux	143	199	1507	379	781	646	2304	320	419	5,2
Galy-Lacaux et al., 1998	177	184	2501	272	763	263	1066	212	277	5,7
Modi et al., 1995	1162	657	7182	734	570	1118	1860	-	-	5,2

**Tableau 5.3 : Composition chimique moyenne (pondérée au volume de pluie) des pluies récoltées dans la région de Niamey au Niger en µg/L<sup>-1</sup>.** Les données relatives à ces travaux sont moyennées sur l'ensemble des échantillons collectés. Les données de la littérature sont des moyennes pondérées par rapport à la hauteur des précipitations.

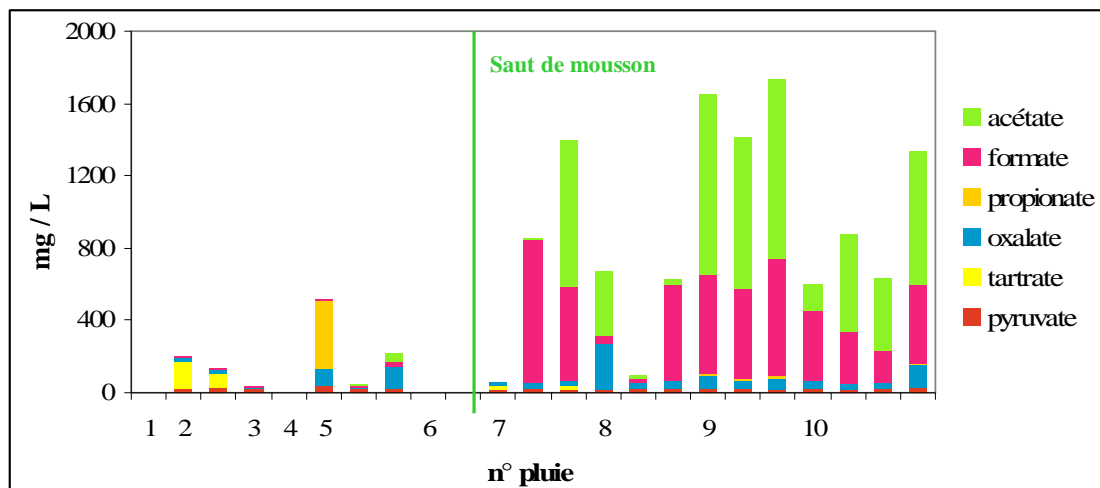
Selon [Galy-Lacaux et al., 1998](#) et [Modi et al., 1995](#), il existe 3 principaux types d'influences dans les pluies nigériennes : terrigène, marine et biogénique. Selon ces auteurs les ions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup> sont d'origine terrigène, tandis que les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> seraient d'origine marine. Toutefois, en étudiant les corrélations entre les teneurs en éléments dissous et les teneurs totales en aluminium, qui peuvent être considérées comme indicateur de la masse en aérosols terrigènes, il apparaît que dans nos pluies, les teneurs en ions Na<sup>+</sup>, tout comme en ions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup> sont corrélées avec la masse en aérosols d'origine désertique (cf [tableau 5.4](#)). De plus le rapport Na<sub>tot</sub>/Al<sub>tot</sub> est égal à celui mesuré dans les sols (0,01, [Velay, 2006](#)) et aérosols (0,01) de la région de Banizoumbou. Le Na dissous serait donc issu de la dissolution des aérosols minéraux. D'un point de vue minéralogique, cet élément est associé à la présence de feldspath sodique (albite). La présence d'ions Ca<sup>2+</sup> en solution est attribuée à des minéraux riches en calcium tel la calcite (CaCO<sub>3</sub>), le gypse (CaSO<sub>4</sub>) ou la dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)). Toutefois comme ces minéraux sont particulièrement peu abondants dans les aérosols sahéliens, il est probable que, comme les ions Mg<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup>, ils proviennent aussi de minéraux aluminosilicatés ; car comme nous l'avons vu dans le [chapitre 3](#), ces ions, qui occupent les niveaux interfoliaires dans les structures cristallines, sont particulièrement solubles.

		Phase dissoute									total
		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	HCOO <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sub>tot</sub>
Phase dissoute	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1									0,47
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,84	1								0,44
	Cl <sup>-</sup>	0,02	0,00	1							0,13
	HCOO <sup>-</sup>	0,12	0,18	0,00	1						0,06
	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	0,29	0,11	0,10	0,20	1					0,06
	Ca <sup>2+</sup>	0,82	0,81	0,05	0,18	0,07	1				0,66
	K <sup>+</sup>	0,76	0,65	0,07	0,11	0,11	0,72	1			0,99
	Mg <sup>2+</sup>	0,83	0,76	0,04	0,16	0,16	0,83	0,95	1		0,78
	Na <sup>+</sup>	0,09	0,33	0,02	0,25	0,05	0,60	0,73	0,25	1	0,99

**Tableau 5.4 : Coefficient de corrélation (R<sup>2</sup>) des relation linéaire entre les teneurs des différents éléments dans les pluies.**

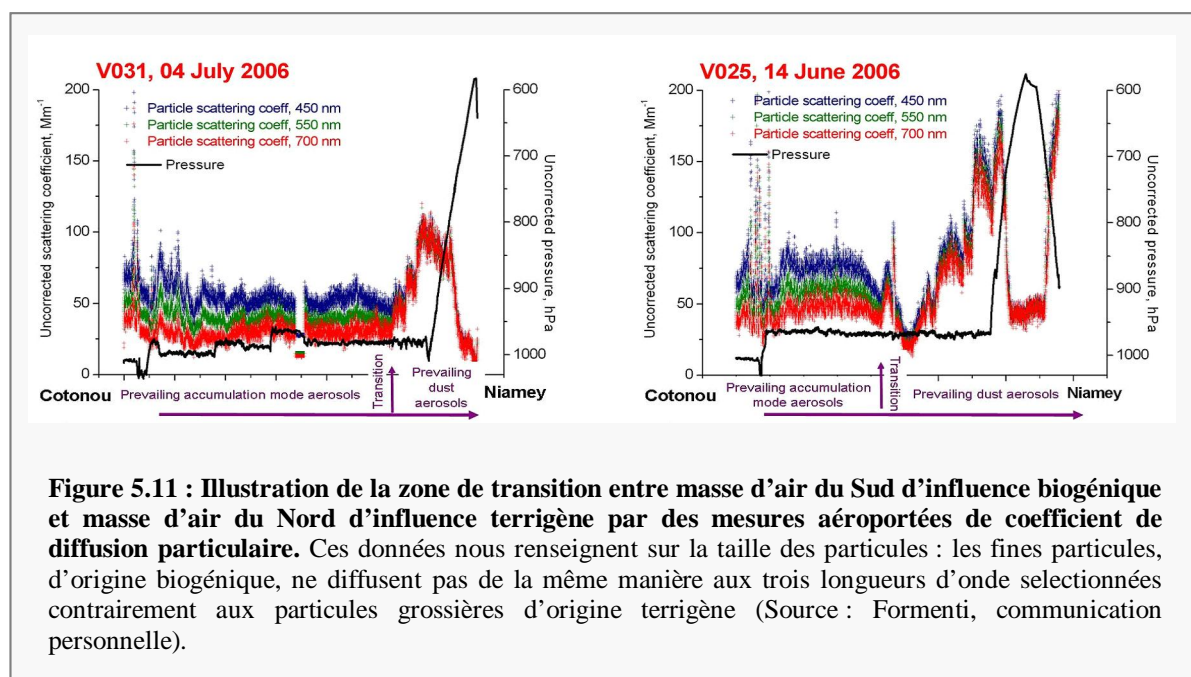
Comme les teneurs en sulfate et en ions nitrates sont bien corrélées au teneurs en Ca<sup>2+</sup> (R<sup>2</sup>=0,82), il est très probable que ces ions résultent majoritairement de la dissolution de composés de type CaSO<sub>4</sub> et Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> formés, directement sur les sols sources (Falkovich et al., 2001) ou dans l'atmosphère, par réactions hétérogènes entre des carbonates de type CaCO<sub>3</sub> ou CaMg(CO<sub>3</sub>) et des gaz tels le SO<sub>2</sub> ou les NO<sub>x</sub> (Andreae et al., 1986; Carmichael et al., 1996; Dententer et al., 1996 ; Mamane and Gottlieb, 1989 ; Okada et al., 1987 ; Morie et al. 1999 ; Laskin et al., 2005; Matsuki et al., 2005). Selon Galy-Lacaux et al. (1998), les nitrates pourraient venir directement des particules de sol, contaminées par les excréments d'animaux qui peuplent la brousse. Notons que nous n'observons aucune relation entre le pH des pluies et les concentrations en sulfates en nitrates ce qui appuie l'hypothèse que ces ions ne seraient pas issus de la dissolution de composés acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub>). Toutefois, comme nous ne connaissons pas les concentrations en NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en solution, il est difficile d'identifier exactement ce qui détermine le pH de la pluie.

Toujours d'après Galy-Lacaux et al. (1998), les ions d'acétates et formates seraient principalement d'origine biogénique, issus de l'oxydation de COV émis par la végétation. D'autres composés organiques sont également présents dans les pluies et notamment l'oxalate avec des teneurs comprises entre 12 et 258 µg/L. L'évolution temporelle des teneurs en ions organiques montre une nette augmentation après le saut de mousson (voir figure 5.10) mais pas de tendance marquée au cours d'une pluie. Comme la composition organique est essentiellement contrôlée par les acétates et les formates, la figure 5.10 reflète principalement la variation des teneurs de ces ions.



**Figure 5.10 : Composition organique de la phase dissoute des pluies collectées à Banizoumbou.** Les pluies n° 1 et 6 n'ont pas été analysées.

Cette tendance peut être attribuée à l'apport d'aérosols d'origine biogénique produit dans des régions plus végétalisées situées dans la bande équatoriale africaine. Des mesures aéroportées, effectuées sur un axe Nord-Sud entre Niamey et Cotonou (Benin), montrent en effet un déplacement vers le Nord, après le saut de mousson, de la zone de transition entre les masses d'air du Nord influencées par les aérosols grossiers d'origine désertique et les masses d'air du Sud influencées par des aérosols plus fins d'origine biogénique.



**Figure 5.11 : Illustration de la zone de transition entre masse d'air du Sud d'influence biogénique et masse d'air du Nord d'influence terrigène par des mesures aéroportées de coefficient de diffusion particulaire.** Ces données nous renseignent sur la taille des particules : les fines particules, d'origine biogénique, ne diffusent pas de la même manière aux trois longueurs d'onde sélectionnées contrairement aux particules grossières d'origine terrigène (Source : Formenti, communication personnelle).



*Ce travail préliminaire de caractérisation a permis de mettre en avant la forte influence des aérosols terrigènes sur la composition globale des pluies. Que ce soit en phase dissoute ou en phase particulaire, les éléments dominant sont issus des différents minéraux qui composent l'aérosol. Toutefois, l'influence des aérosols terrigènes évolue au cours d'une pluie ; dans les 1<sup>er</sup> échantillons (notés a), à cause du lessivage de l'atmosphère par les premières gouttes de pluies, on constate une forte influence des aérosols soulevés par le passage de la cellule convective alors qu'en fin de pluie, les teneurs en particules dans la pluie sont plus faibles et l'analyse chimique met en évidence que ces aérosols de fin de pluie sont plutôt représentatifs de l'aérosol ambiant sans doute vieilli pas des processus d'évapo-condensations. Nous avons également observé une influence biogénique marquée après le saut de mousson qui se traduit avant par un apport important de composés organiques.*

### 3. ETAT DU FER DANS LES PLUIES EN ZONE SOURCE

Les pluies sont des milieux aqueux chimiquement complexes, caractérisées par un certain nombre de paramètres extrêmement variables d'une pluie à l'autre, mais également au cours même de la pluie (intensité, charge particulaire, pH, contenue en éléments dissous, ...). Il est donc probable que certains de ces facteurs influencent les paramètres que nous cherchons à étudier ici : la solubilité et la spéciation redox du fer. La discussion se fera donc en comparaison des mesures obtenues sur les aérosols sahéliens collectés à Banizoumbou en saison des moussons.

#### 3.1 Résultats et discussion générale

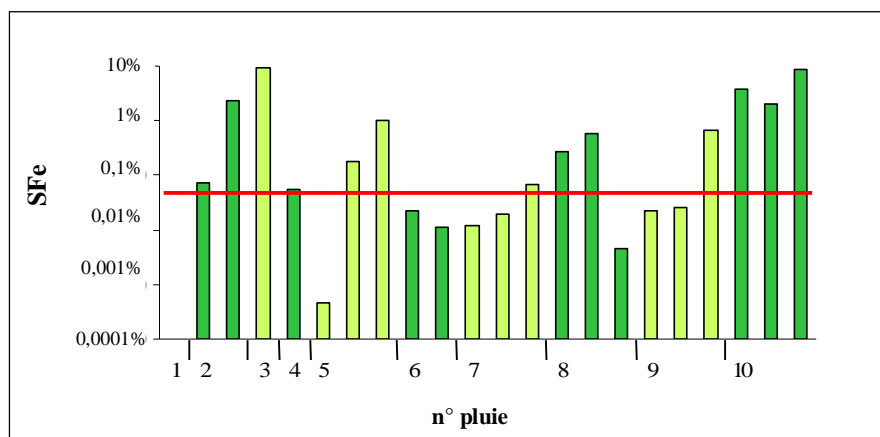
Les données statistiques (moyenne, médiane, moyenne pondérée au volume, minimum, maximum et écart type) des paramètres mesurés, concernant le fer, dans les pluies de Banizoumbou sont reportées dans le **tableau 5.5**. A cause du caractère très variable de la charge particulaire dans les échantillons de pluies, les concentrations en fer total et en fer particulaire s'étendent sur des gammes très larges avec des écarts types 3 fois supérieurs à leurs moyennes. Par contre, les mesures de concentrations en espèces dissoutes, DFe et Fe(II)<sub>aq</sub>, sont beaucoup moins variables.

paramètre	unité	nombre d'échantillon	moyenne	médiane	MPV*	min	max	Ecart type
<b>Fe<sub>tot</sub></b>	mg/L	21	99	10	20	1	1574	340
<b>Fe<sub>part</sub></b>	mg/L	21	99	10	20	1	1574	340
<b>DFe</b>	µg/L	22	61	31	56	<LD	206	73
<b>Fe(II)</b>	µg/L	17	69	50	70	<LD	173	61
<b>SFe</b>		21	1,4	0,1	1,9	0,0005	9,3	2,7
<b>%Fe(II)<sub>aq</sub></b>		17	80	85	86	41	98	17

**Tableau 5.5 : Données statistiques des concentration en fer total (Fe<sub>tot</sub>), fer particulières (Fe<sub>part</sub>), fer dissous (DFe), fer II dissous (Fe(II)) et de la solubilité (SFe) et de la spéciation redox du fer dissous (%Fe(II)) dans les pluies récoltées à Banizoumbou. (\*MPV : moyenne pondérée au volume).**

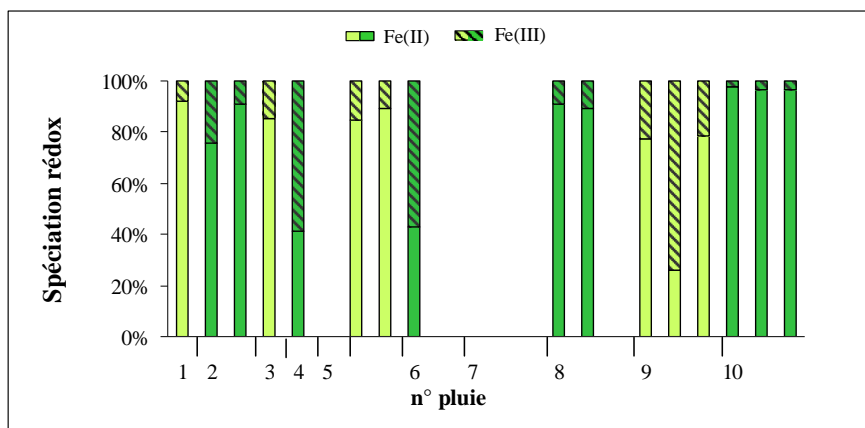
On observe également une très forte variabilité de la solubilité du fer (cf [figure 5.12](#)). Cette dernière a été mesurée entre 0,0005 et 9,3% (moyenne 1,4% ; médiane de 0,1%, voir [tableau 5.5](#)). Malheureusement à ma connaissance, en guise de comparaison, il n'existe pratiquement aucune mesure de solubilité du fer réalisée dans des pluies présentant des caractéristiques dites « terrigènes ». On peut tout de même citer [Özsoy et al. \(2001\)](#) qui donnent une gamme de solubilité de 0,02 à 98% pour des pluies récoltées en méditerranée mais qui isolent les pluies à caractère terrigène et leurs attribuent une valeur de solubilité moyenne (pondérée au volume) de 3,32%. On peut aussi comparer ces valeurs de solubilité à celles obtenues par les expériences de simulation en laboratoire (cf [chapitre 4](#)). Rappelons que pour les aérosols collectés à Banizoumbou en SOP1-2, en période des moussons, nous avons mesuré deux types de solubilités : une égale à 0,045% pour les aérosols collectés au moment des épisodes d'évènements et qui est d'ailleurs égale à celle mesurée pour la fraction fine des sols de Banizoumbou ([Velay, 2006](#)) et une à 0,8% environ pour un échantillon d'aérosol de bruit de fond qui comme nous l'avons expliqué dans le [chapitre 4](#), ont sans doute été vieillies via les cycles d'évapo-condensations des nuages. Comme l'analyse chimique des pluies montre que le début de pluie est plutôt influencé par les aérosols locaux et la fin de pluies par les aérosols de bruit de fond, il est possible de comparer la solubilité mesurée dans les pluies avec ces deux valeurs de solubilité. On voit alors que pour les premiers échantillons des pluies (noter a, cf [figure 5.12](#)), la solubilité est toujours inférieure à 0,7% à l'exception de l'échantillon 10a (SFe=4%) ce qui est de l'ordre de grandeur de la valeur à 0,045% définie en laboratoire pour les aérosols soulevés. En fin de pluie (échantillons notés b ou c), la solubilité est quasi-systématiquement plus forte qu'en début de pluie avec des valeurs comprises entre 0,05 et 9%. Ces valeurs sont à comparer avec celles, à 0,8%, des aérosols de bruit de fond. Ces résultats indiquent que dans l'environnement naturel, contrairement à l'environnement

contrôlé des simulations en laboratoire, certains facteurs extérieurs vont contribuer soit à diminuer la valeur de solubilité soit au contraire à l'augmenter.



**Figure 5.12 : Solubilité du fer pour chaque échantillon de pluies collecté à Banizoumbou. En rouge : solubilité à 0,045% des sols (Velay, 2006) et aérosols (cf chap. 4) à pH 4,7 mesurés en laboratoire.**

Le rapport  $\text{Fe(II)}/\text{DFe}$  varie entre 41 et 98% (voir [figure 5.13](#)) et est indépendant des concentrations en  $\text{Fe}_{\text{tot}}$  et  $\text{DFe}$ . Dans la littérature, les mesures de %Fe(II) dans les pluies s'étendent sur une gamme de 10 à 85% ([Willey et al, 2000](#) ; [Kieber et al., 2001a et 2001b](#)) et tout comme les mesures de solubilité, il n'existe pas de telle mesures réalisées dans des pluies terrigènes. [Özsoy et al. \(2001\)](#) ont bien mesuré les concentrations en Fe(II) mais ces concentrations se rapportent au fer soluble et non au fer dissous comme ici.. En comparant les mesures dans les pluies à celles obtenues par les simulations en laboratoire, on remarque que la gamme de %Fe(II), comprise entre 11 et 66%, pour les expériences en laboratoire se démarque de la gamme mesurée dans les pluies avec une valeur moyenne 2 fois plus faible (41%). Plus spécifiquement, si on s'intéresse uniquement aux aérosols collectés à Banizoumbou en saison des moussons, nous ne disposons que d'une seule valeur de spéciation, à 32%, qui correspond à l'échantillon d'aérosol de bruit de fond (Ba\_60). Ces résultats ne sont pas surprenants car on sait qu'en milieu naturel, les facteurs extérieurs, comme par exemple l'irradiation (cf [annexe 1](#)), peuvent avoir un impact très important sur la spéciation redox du fer.



**Figure 5.13 : Evolution temporelle de la solubilité du fer en et de la spéciation redox du fer dissous dans les pluies collectées à Banizoumbou.**

Finalement, en comparant les mesures *in-situ* (dans les pluies) aux mesures réalisées en laboratoire par des expériences de simulation, on remarque que les paramètres étudiés (solubilité et spéciation redox du fer) deviennent beaucoup plus variables dans des conditions atmosphériques réelles.

### 3.2 Les facteurs extérieurs d'influences

Selon le moment de la collecte, il existe différents facteurs, facilement identifiables, capables de jouer sur la solubilité et la spéciation redox du fer. Il est fortement probable que dans la gamme de charge particulaire mesurée dans cette étude, cette dernière ait une influence sur les valeurs de solubilité. De plus, on sait par exemple que la présence d'oxalate ou même d'autres composés organiques dissous (COD) sont des facteurs à prendre en compte. Or, l'étude de la variabilité en anions organiques montre une forte augmentation des teneurs en COD après le saut de mousson. On sait également que les processus photochimiques atmosphériques peuvent imposer un contrôle supplémentaire sur la solubilité et la spéciation du fer. Or, comme environ la moitié des échantillons de pluies ont été collectés la nuit, il est possible d'examiner l'influence de l'irradiation.

#### 3.2.1 Le séquençage de la collecte

Le séquençage de la collecte a permis de mettre en évidence une évolution quasi-systématique de la solubilité et de la charge particulaire au cours d'une pluie. Le phénomène de lessivage de l'atmosphère peut induire une forte variabilité sur la valeur de solubilité mesurée. Les particules lessivées vont contribuer à augmenter les quantités de fer totales dans les pluies, notamment au début, mais par contre elles ne contribueront pas autant aux quantités de fer

dissous pour deux raisons : à cause du temps de contact court avec la phase aqueuse (filtration en ligne) et parce qu'on se trouve sans doute dans certains cas au dessus du seuil de solubilité thermodynamique. Ceci implique qu'en début de pluie (échantillons a) la solubilité du fer est quasi-systématiquement moins élevée qu'en fin de pluie (échantillons b et c) (cf [figure 5.12](#)) et l'évolution au cours d'une pluie est d'autant plus marquée que la charge particulaire du premier échantillon est élevée (cas des pluies n° 2 et 5). Toutefois, il est probable que la variabilité résulte aussi des différences de propriétés intrinsèques entre les particules lessivées, fraîchement émises, et les CCN ayant subi plusieurs cycles d'évapo-condensation et malheureusement il est difficile de découpler ces deux effets. Parallèlement, aucune tendance spéciale n'est observée au cours du temps pour la spéciation redox du fer. Pour certaines pluies, le %Fe(II) reste identique au cours du temps et pour d'autres il varie aléatoirement avec les temps. La charge particulaire ne semble avoir aucun effet sur ce paramètre.

La [figure 5.14](#) qui représente la solubilité fonction des concentrations en fer total, suggère qu'il existe effectivement un lien entre ces deux paramètres. On remarque que pour des teneurs en fer supérieures à 10mg/L, la solubilité est toujours très faible, entre 0,0005 et 0,3%. Par contre, pour des teneurs inférieures, la solubilité devient beaucoup plus variable et peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées de l'ordre de 9%. En conséquence, il est possible que la charge particulaire lorsqu'elle est élevée ( $\text{fer} > 10\text{mg/L}$ ) limite la solubilité du fer à des valeurs plus faibles que celles mesurées en laboratoire sur des aérosols de même origine.

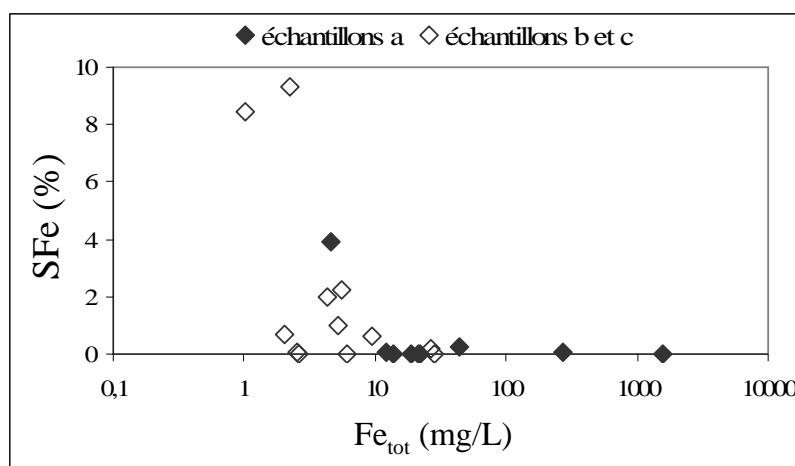


Figure 5.14 : Solubilité du fer en fonction de la teneur total dans les pluies récoltées à Banizoumbou.

### 3.2.2 La collecte diurne/nocturne

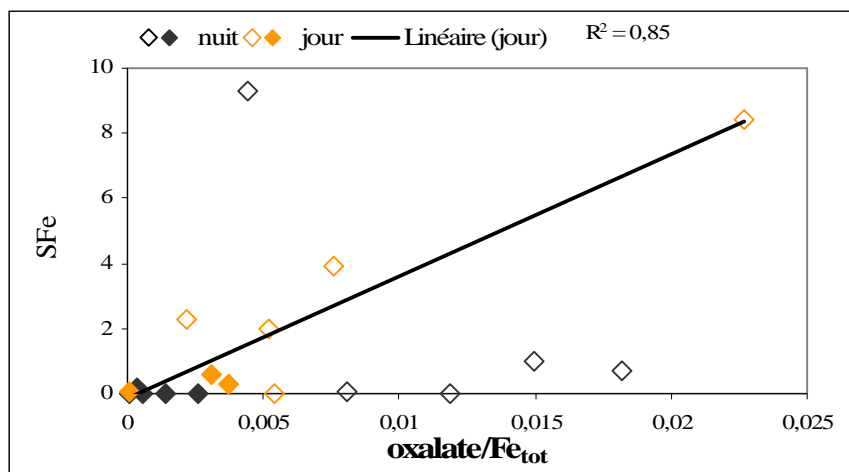
L'irradiation favorise la dissolution des particules et plus particulièrement dans le cas des aérosols sahéliens ([Velay, 2006](#)), de plus on sait qu'elle va agir sur l'état redox du fer dissous

(cf annexe 1). En comparant les évènements de pluies récoltés la nuit (pluie 1,3,5,6,7 et 9) à ceux collectés le jour (pluie 2,4,8 et 10), on observe effectivement une plus forte solubilité en moyenne (2%) le jour que la nuit (1%) (cf [tableau 5.6](#)). De la même manière le %Fe(II) est plus fort le jour (85%) que la nuit (61%). Des observations similaires ont été effectuées [Ozsoy et al. \(2001\)](#) qui mesurent une augmentation de la solubilité d'environ 120% le jour par rapport à la nuit. La variabilité du %Fe(II), élevée le jour et plus faible la nuit, a également été observée par [Willey, 2000](#) et [Kieber 2001b](#).

paramètre	unité	jour		nuit	
		moyenne	$\sigma$	moyenne	$\sigma$
<b>Fe<sub>tot</sub></b>	mg/L	40	88	13	11
<b>Fe<sub>part</sub></b>	mg/L	40	88	13	11
<b>DFe</b>	µg/L	94	68	31	61
<b>Fe(II)</b>	µg/L	95	54	40	63
<b>SFe</b>	%	2,0	2,8	1,0	2,8
<b>%Fe(II)</b>	%	85	19	61	33

**Tableau 5.6 : Variabilité diurne/nocturne des concentrations en fer, de sa solubilité et de sa spéciation redox en phase dissoute dans les pluies collectées à Banizoumbou.**

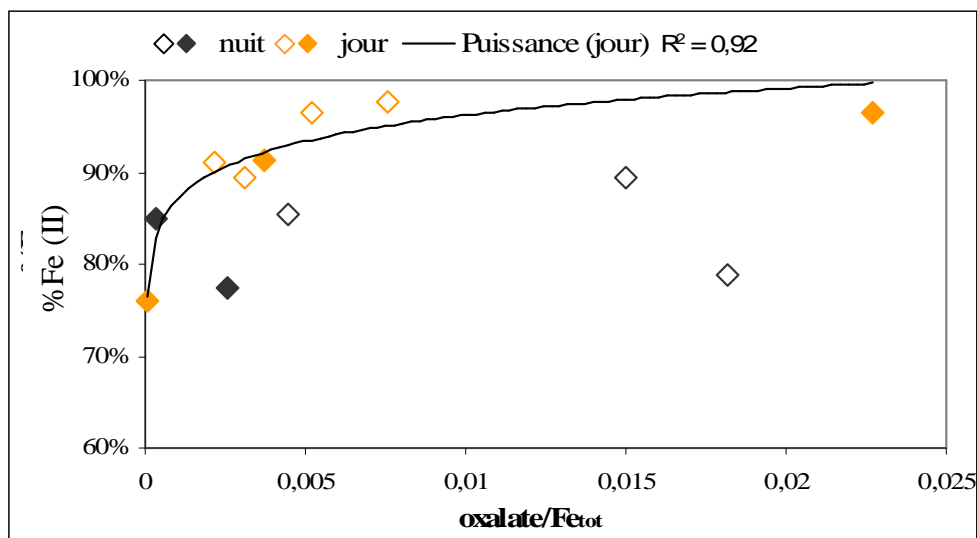
Comme on sait que les ions oxalates agissent sur les mécanismes de dissolution du fer, et plus particulièrement lorsque la dissolution est soumise à l'irradiation, j'ai examiné la solubilité et la spéciation redox en fonction du rapport oxalate/Fe<sub>tot</sub> ([figure 5.15](#)). A première vue, pour l'ensemble des échantillons, la distribution des points sur le graphique semble être aléatoire. Cependant, comme on sait que l'effet de l'oxalate sur la solubilité est fortement accentué par l'irradiation ([chapitre 3](#)) et qu'en moyenne la solubilité du fer est plus élevée le jour, j'ai distinguée sur la [figure 5.15](#) les points correspondants à des collectes de jours de ceux correspondant à des collectes de nuit. De cette manière, nous avons pu mettre une bonne corrélation, pour les collectes de jour, entre la solubilité et le rapport oxalate/Fe<sub>tot</sub> ( $R^2=0,85$ ). Ces résultats suggèrent que les teneurs en oxalate jouent un rôle sur la solubilité du fer lorsque la dissolution est soumise à l'irradiation. Cette conclusion est en accord avec les résultats des expériences de dissolution de l'hématite (cf [chapitre 3](#)) qui montrent que la solubilité du fer est fortement favorisée par la présence d'oxalate lorsqu'elle s'effectue sous irradiation. Toutefois, vu que de fortes solubilités peuvent également être observées la nuit (échantillon 3b à 9%), on ne peut pas conclure qu'il s'agit du facteur principal.



**Figure 5.15 : Solubilité du fer en fonction du rapport oxalate/Fe<sub>tot</sub> pour les pluies récoltées à Banizoumbou** (puce pleine : premier échantillon d'une pluie, puce vide : second ou troisième échantillons d'une pluie).

On observe également une plus forte prédominance du Fe(II) le jour que la nuit. Ces résultats mettent donc en évidence l'importance de la photochimie sur la spéciation redox du fer dissous. Bien que les mécanismes de photoproduction du Fe(II) ne soient pas encore très bien connus, les études de processus suggèrent que la présence de précurseurs tels que les complexes oxalo-ferriques, ou même d'autres complexes non identifiés pour le moment, jouent un rôle significatif dans la production photochimique de Fe(II) (Faust, 1994 ; Sultzberger et Laubscher, 1995 ; Kieber, 2003). La nuit, le Fe(II) va s'oxyder notamment par réaction avec le peroxyde d'hydrogène, (cf annexe 1) mais malheureusement les concentrations de ce composé n'ont pas été mesurées dans cette étude. Toutefois, comme les teneurs en Fe(II) ne sont jamais nulles, même la nuit, il a été suggéré (Kieber et al., 2005) que des ligands organiques du fer pourraient le stabiliser contre l'oxydation.

Afin d'examiner l'impact des ions oxalates sur la photoproduction du Fe(II), j'ai reporté sur la [figure 5.16](#) le %Fe(II) en fonction du rapport oxalate/Fe<sub>tot</sub>, en distinguant les pluies collectées de jour de celles collectées la nuit. On note qu'en l'absence de lumière, le %Fe(II) est distribué de manière aléatoire en fonction des teneurs relatives en oxalates. A l'opposé, le jour, on observe une forte corrélation entre ces deux paramètres, avec une relation en puissance. Ces résultats montrent donc que, sous irradiation, la teneur relative en oxalate est un facteur déterminant pour l'état redox du fer dissous comme l'avaient suggéré certains auteurs.



**Figure 5.16 : Spéciation redox du fer dissous en fonction du rapport oxalate/Fe<sub>tot</sub> pour les pluies récoltées à Banizoumbou. La courbe correspond à une loi en puissance d'équation  $y = 1,1x^{0,04}$  pour les échantillons de jour** (puce pleine : premier échantillon d'une pluie, puce vide : second ou troisième échantillons d'une pluie).

### 3.3 Conclusion : facteurs intrinsèques ou facteurs extérieurs ?

Dans le cas des études faites sur les pluies, nous avons vu que le facteur minéralogique est assez constant puisque les pluies prélevées sont soit constituées par des aérosols locaux sahéliens, soit des sources de production des systèmes convectifs. Ainsi, nous avons pu avoir une bonne vision des paramètres extérieurs sur la solubilité et la spéciation redox du fer. D'après ce que nous avons vu dans ce chapitre la solubilité du fer est d'une part inhibée par la charge particulaire lorsque celle-ci dépassent environ 100 mg/l, ce qui correspond à une masse en fer d'environ 10 mg/L. Dans les cas extrêmes, comme par exemple pour l'échantillon 5a où la charge en fer est égale à 1570 mg/L, la valeur de solubilité (0,0005 %) est environ 100 fois plus faible que la valeur mesurée en laboratoire sur des aérosols sahélien à 0,045 %. A l'opposé, certains facteurs extérieurs vont favoriser la dissolution du fer et donc contribuer à augmenter sa solubilité. Dans ces travaux nous avons réussi à isoler un facteur dominant, la teneur en oxalate, qui semble expliquer les fortes valeurs de solubilité observées le jour (exemple de la pluie n°10, collectée le jour, avec des valeurs de solubilité comprise entre 2 et 8 %). La nuit, la solubilité est faible quelque soit les teneurs relatives en oxalate. Par contre, pour l'échantillon n°3b, pour lequel la solubilité est égale à 9 %, il existe sans doute une autre explication car cet échantillon de fin de pluie a été prélevé la nuit et les teneurs relatives en oxalate ne sont pas particulièrement élevées.



Les mesures de spéciation redox dans les pluies montrent qu'en général le %Fe(II) est plus élevé que celui mesuré lors des expériences de dissolution en laboratoire. Comme nous l'avons vu, ce paramètre, extrêmement variable, est essentiellement dépendant des conditions de la phase aqueuse mais surtout de l'irradiation. On sait que le jour, c'est la photodissociation de complexes oxalo-ferriques qui tend à augmenter les teneurs en Fe(II) (cf annexe 1) d'ailleurs nous observons dans nos échantillons prélevés le jour une relation entre le %Fe(II) et les teneurs relatives en oxalate. La nuit, le %Fe(II) mesuré dans les pluies est en moyenne plus faible que le jour et cela est sans doute dû aux réactions d'oxydation du Fe(II) impliquant notamment le peroxyde d'hydrogène (cf annexe 1).

## CONCLUSION GENERALE

### Rappel des objectifs et de la stratégie

L'apport de fer terrigène dissous via les précipitations constitue une source importante de fer biodisponible à la surface des océans. Or, pour estimer l'impact du dépôt de fer terrigène à l'échelle d'un océan ou de l'ensemble des océans mondiaux, il est nécessaire de réduire les incertitudes qui sont liées, en partie, au manque de connaissances à la fois sur la solubilité du fer mais aussi sur sa spéciation redox dans les pluies. Beaucoup d'études ont traité le sujet et un certain nombre de facteurs d'influence ont été mis en évidence (charge particulaire des pluies, taille des particules, pH et composition de la phase aqueuse, irradiation).

En étudiant l'ensemble de ces travaux, j'ai pu mettre en évidence que l'impact de certains de ces facteurs était lié à la composition minéralogique de l'aérosol désertique. Or, on sait que cette composition est variable dans l'espace et le temps. D'une part, elle est liée à la composition minéralogique du sol émetteur et d'autre part, les processus atmosphériques auxquels sont soumis les aérosols au cours de leur transport peuvent engendrer une modification de la composition minéralogique.

Sur ce constat, le but de mes travaux de thèse était de mettre en évidence un lien potentiel entre la solubilité/spéciation redox du fer et la composition minéralogique de l'aérosol terrigène. Plus précisément, les objectifs de ce travail peuvent être résumés en trois grandes questions :

- Quel est le rôle de la minéralogie des aérosols terrigènes sur la solubilité du fer en conditions atmosphériques? Quelle est la contribution entre un éventuel effet de la minéralogie et le rôle des facteurs extérieurs comme les ligands organiques sur la spéciation redox du fer en phase aqueuse atmosphérique ?
- Comment les modifications minéralogiques au cours du transport sont susceptibles d'affecter la solubilité en phase aqueuse atmosphérique ?
- Au final, est-ce que la composition minéralogique n'est pas le facteur clé à paramétrer pour estimer la solubilité du fer et la spéciation redox du fer ?

Pour mener à bien ce travail, une stratégie expérimentale, basée sur des expériences de simulation en laboratoire et des mesures de terrain, a été mise au point. Dans un premier

temps, j'ai testé en laboratoire la solubilité et la spéciation redox du fer sur des minéraux purs que l'on retrouve couramment dans les aérosols terrigènes (oxydes et hydroxydes de fer, argiles et feldspaths). Ensuite, j'ai réalisé le même type de mesures à partir d'aérosols collectés, à différents moments de leur cycle atmosphérique, dans la zone Afrique de l'Ouest-Atlantique Tropicale. Puis pour terminer, j'ai réalisé des mesures *in-situ*, dans des pluies « terrigènes » grâce à une technique de collecte et de spéciation redox du fer dissous que j'ai mise au point (Journet et al., 2007).

### Résumé des principaux résultats

Concernant les expériences de simulation sur des minéraux purs, les résultats ont permis d'identifier clairement les principaux minéraux qui contribuent à apporter du fer dissous dans les précipitations et donc à la surface des océans. Les résultats des mesures montrent que la solubilité et la spéciation redox du fer dissous sont très variables d'un minéral à l'autre et que cela dépend de la situation du fer au sein de chaque minéral (Journet et al., 2008). Les solubilités les plus faibles (<0,01%) et les %Fe(II) dissous les plus faibles (<40%) ont été observés pour les (hydr-)oxydes de fer, soit pour le fer « libre ». Dans ces minéraux, le fer, essentiellement sous la forme de Fe(III), est à la base de la structure cristalline et donc lié de manière forte, par des liaisons covalentes, aux autres éléments qui le composent. Dans les minéraux aluminosilicatés, où le fer est présent en tant que substituant, sa solubilité est plus forte et dépend de l'élément qu'il substitue. Elle varie entre 0,34 et 4% et une fois en solution, le Fe(II) représente entre 20 et 80% du fer dissous. Ces variabilités ont pu être mises en relation avec la situation du fer dans les minéraux. Plus le fer est impliqué dans la structure du réseau, plus sa solubilité est faible, et en général plus il est soluble, plus le fer dissous est sous la forme de Fe(II).

La solubilité et la spéciation redox du fer dissous ont également été mesurées, pour un oxyde de fer, sous des conditions de dissolution photo-induite (présence d'oxalate et d'irradiation). Or, même sous ces conditions optimales de dissolution, la solubilité du fer « libre » reste inférieure à la plupart des minéraux aluminosilicatés qu'on trouve dans l'aérosol désertique. En ce qui concerne la spéciation redox du fer, ces expériences complémentaires ont mis en évidence que ce paramètre est surtout contrôlé par la composition de la phase aqueuse et par des facteurs extérieurs, telle l'irradiation.

Les expériences de dissolution sur des aérosols désertiques collectés dans la zone Afrique de l'Ouest-Atlantique Tropicale révèlent tout d'abord que la solubilité du fer terrigène est

toujours très faible (<1%), quel que soit le lieu ou le moment de la collecte. On observe néanmoins une légère augmentation de la solubilité et du %Fe(II) au cours du transport dans l'atmosphère.

En zone source, nous avons vu que la solubilité du fer était liée à la composition minéralogique des particules, donc à leur origine. La solubilité du fer pour les aérosols sahariens (du Maroc) est deux fois plus forte (à 0,1% en moyenne) que pour les aérosols sahéliens collectés à Banizoumbou (0,05% en moyenne). Cette différence est attribuée à la situation minéralogique. Le fer est moins soluble dans le cas des aérosols sahéliens car une part plus importante du fer est sous la forme de fer libre. Le lien entre solubilité et minéralogie est direct, et la solubilité mesurée correspond à celle calculée à partir de la solubilité individuelle de chaque minéral qui compose l'aérosol. Ces résultats confirment que l'approche minéralogique, avec une quantification de la part de fer libre et de fer structural, est satisfaisante pour représenter la variabilité de la solubilité du fer en fonction de l'origine des particules, et montrent que l'utilisation de la fraction fine des sols, dans le cas des aérosols sahéliens, est tout à fait adaptée pour évaluer celle des aérosols non-transportés. En effet, la valeur de solubilité rapportée par Velay (2006) à 0,045% pour un sol de Banizoumbou (fraction <20µm) est égale à celle mesurée pour les aérosols (non-transportés) émis dans cette région.

A l'opposé cette méthode, dans l'état actuel des choses, ne permet pas de rendre compte des modifications liées au transport des particules dans l'atmosphère. Cela est sans doute dû en partie aux méthodes choisies pour caractériser l'état du fer dans l'aérosol qui ne permettent pas de distinguer le fer libre du fer amorphe, beaucoup plus soluble.

Les mesures *in-situ*, réalisées dans des pluies nigériennes, montrent l'importance des facteurs extérieurs en comparaison des facteurs intrinsèques. Ici, les valeurs de solubilité sont beaucoup plus variables que celles attendues (à environ 0,05%) suite aux expériences de simulation en laboratoire sur des aérosols de même type, c'est-à-dire sahéliens. On observe d'une part que certains facteurs sont capables d'inhiber fortement la solubilité et que, d'autres au contraire vont la favoriser. Le prélèvement séquentiel des pluies a permis de mettre en évidence l'effet de lessivage de l'atmosphère sur la solubilité du fer, et notamment au début des précipitations. Dans ces cas, la charge particulaire peut être extrêmement élevée, jusqu'à 14mg/L et c'est ce qui pourrait expliquer les très faibles valeurs de solubilité observées (0,0005%) du fait que : d'une part, (i) la solubilité est contrôlée par un effet de cinétique car le temps de contact est très court entre les particules lessivées et la phase aqueuse et, d'autre part, (ii) elle peut aussi être limitée par la solubilité thermodynamique, car lorsque la charge

particulaire est élevée, la solubilité atteint rapidement son seuil de saturation et ceci limite donc la solubilité dite « cinétique » (fraction entre fer dissous et fer particulaire). A l'opposé, généralement en fin de pluie, la solubilité est beaucoup plus élevée que celle obtenue en laboratoire. Il semble que ce soit les oxalates, présents à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{M}$ , qui favorisent la solubilité et la présence de Fe(II). Toutefois, la relation entre ces paramètres n'a pu qu'être observée le jour lorsque la dissolution est soumise à l'irradiation solaire. Cette hypothèse est appuyée par les expériences de dissolution en laboratoire (sur un oxyde de fer) qui montrent que l'effet des oxalates sur la solubilité est 5 fois plus fort lorsque la dissolution s'effectue en présence de lumière.

### *Impact de ces travaux dans le contexte biogéochimique*

Bien que dans la communauté des géochimistes, il est naturellement admis que la solubilité du fer des (hydr-)oxydes de fer cristallisés, tel l'hématite ou la goethite, est beaucoup plus faible que celle des minéraux aluminosilicatés, le lien avec la solubilité du fer terrigène d'un point de vue des sciences atmosphériques, n'avait pas encore été mis en évidence. **Grâce aux travaux réalisés dans le cadre de cette thèse, on sait maintenant que ce sont majoritairement les minéraux aluminosilicatés, et plus particulièrement l'illite et la montmorillonite, qui contribuent à apporter du fer dissous à la surface des océans. Les calculs montrent en effet que plus de 99% du fer dissous serait issu des minéraux aluminosilicatés contre seulement 0,5% pour les (hydr-)oxydes de fer.**

Cependant, comme nous avons vu que la présence d'oxalate et de lumière pouvait favoriser de manière considérable la solubilité de l'hématite, et plus généralement de l'ensemble des (hydr-)oxydes de fer, il faut vérifier si cela va compenser voire inverser l'ordre des choses. Malheureusement, l'effet de ces deux paramètres sur la solubilité des minéraux aluminosilicatés n'a pas pu être étudié dans le cadre de cette thèse. On peut donc se placer dans un cas extrême, où on émet l'hypothèse que la solubilité des (hydr-)oxyde de fer est multipliée par 40, comme nous l'avons mesurée ici en présence d'oxalates et de lumière, contrairement à celle des aluminosilicatés qui ne serait pas affectée par ces paramètres. On peut alors réévaluer la contribution de chaque groupe minéralogique pour les quantités totales de fer dissous. Dans ce cas, la contribution des (hydr-)oxydes de fer passerait à environ 20% du fer total dissous, ce qui reste encore très inférieur à la contribution cumulée de l'illite et la montmorillonite à 80%.

Finalement, ces résultats mettent en évidence une conclusion importante qui remet en cause certains modèles basés sur la constante de solubilité de l'hématite. Ces modèles doivent donc sous-estimer les valeurs de solubilité du fer ou alors, surestimer les processus atmosphériques qui augmenteraient la solubilité du fer.

### Les perspectives

Dans la perspective d'une paramétrisation de la solubilité du fer dans la phase aqueuse atmosphérique mais aussi de son état redox dissous, à partir de la composition minéralogique de l'aérosol terrigène, on peut imaginer un certain nombre d'expériences prioritaires à réaliser pour construire une base de données. Ce type d'expériences devra donc viser à quantifier les paramètres recherchés dans des conditions plus réalistes. Il serait intéressant dans un premier temps de mesurer la solubilité du fer pour chacun des minéraux à des pH plus réalistes (à 4,7 par exemple) pour avoir une base de données plus représentative des conditions atmosphériques réelles. Ensuite, comme cela a été initié dans ces travaux, il serait intéressant de quantifier l'effet, sur la solubilité et l'état redox du fer, des ligands organiques, tel l'oxalate qu'on retrouve fréquemment dans l'atmosphère, et de l'irradiation sur l'ensemble des minéraux qui composent les aérosols désertiques. En effet, nous avons vu que ces deux paramètres extérieurs pouvaient fortement influencer la solubilité et la spéciation redox du fer.

Afin de prendre en compte l'effet de mélange, il est nécessaire de réaliser en parallèle, le même type d'expériences sur des phases solides composées d'un panachage de ces minéraux. Pour cela, on peut, comme nous l'avons fait ici, utiliser la fraction fine de sols désertiques. Si, je privilégie l'utilisation des sols par rapport aux aérosols, c'est parce qu'il est plus facile, dans le premier cas, de disposer de suffisamment de matière. Ce critère est important lorsqu'on veut, d'un côté, réaliser plusieurs expériences de dissolution sur une même phase solide et, de l'autre côté, caractériser le plus exhaustivement possible ses propriétés chimiques, minéralogiques et physiques. De plus, nous avons vu que les valeurs de solubilité mesurées sur des aérosols étaient en très bon accord avec celles réalisées sur la fraction fine des sols émetteurs correspondants.

Pour finir, il faut mentionner qu'il serait envisageable d'appliquer cette stratégie à l'étude de la solubilité du fer terrigène dans l'eau de mer. Il suffirait alors d'adapter la phase aqueuse pour qu'elle soit représentative des conditions d'eau marine et d'avoir les outils nécessaires à l'analyse du fer en eau de mer. Cette perspective nous renvoie donc vers la communauté des océanographes avec laquelle nous sommes déjà en étroite collaboration au LISA.

## BIBLIOGRAPHIE

- Alabdula'aly, A.I., and M.A. Khan (2000), Chemistry of rain water in Riyadh, Saudi Arabia, *Environmental Contamination and Toxicology*, 39, 66-73.
- Alfaro, S. C., L. Gomes, J. L. Rajot, S. Lafon, A. Gaudichet, B. Chatenet, M. Maille, G. Cautenet, F. Lasserre, and X. Y. Zhang (2003), Chemical and optical characterization of aerosols measured in spring 2002 at Chinese Ace-Asia Supersite (Zhenbeitai) China, *J. Geophys. Res.*, 108, 8641, doi:10.1029/2002JD003214.
- Al-Momani, I.F., S. Aygun, G. Tuncel (1998), Wet deposition of major ions and trace elements in the eastern Mediterranean basin, *J. Geophys. Res. Atmos*, 103 (7), 8287-8299.
- Al-Momani, I.F. (2003), Trace elements in atmospheric precipitation at Northern Jordan measured by ICP-MS: acidity and possible sources, *Atmos. Environ.*, 37 (32), 4507-4515.
- Andreae, M.O., R.J. Charlson, F. Bruynseels, H. Storms, R. Van Grieken and W. Maenhaut (1986), Internal mixture of sea-salt, silicates, and excess sulfate in marine aerosols, *Science*, 232, 1620–1623
- Arimoto, R., Y.J. Kim, Y.P. Kim, P.K. Quinn, T.S. Bates, T.L. Anderson, S. Gong, I. Uno, M. Chin, B.J. Huebert, A.D. Clarke, Y. Shinozuka, R.J. Weber, J.R. Anderson, S.A. Guazzotti, R.C. Sullivan, D.A. Sodeman, K.A. Prather and I.N. Sokolik (2006), Characterization of Asian Dust during ACE-Asia., *Global Planetary Change*, 52, 23-56.
- Aumont, O. and L. Bopp (2006), Globalizing results from ocean in situ iron fertilization studies, *Global Biogeochem. Cycles*, 20, doi:10.1029/2005GB002591.
- Avila, A., I. Queralt-Mitjans, and M. Alarcon (1997), Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain, *J. Geophys. Res.*, 102 (D18), 21977-21996.
- Avila, A., M. Alarcon, and I. Queralt (1998), The chemical composition of dust transported in red rains-Its contribution to the biogeochemical cycle of a Holm Oak forest in Catalonia (Spain), *Atmos. Environ.*, 32, 179-191.
- Baker, A. R., S. D. Kelly, K. F. Biswas, M. Witt, AND T. D. Jickells (2003), Atmospheric deposition of nutrients to the Atlantic Ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 30, doi:10.1029/ 2003GL018518.
- Baker, A.R., T.D. Jickells, M. Witt, and K.L. Linge (2006a), Trend in the solubility of iron, manganese and phosphorus in aerosol collected over Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, 98, 43-58.
- Baker, A.R. , T.D. Jickells, K.F. Biswas, K. (2006b), Weston and M. French, Nutrients in atmospheric aerosol particles along the AMT transect, *Deep Sea Research Part II*, 53, 1706–1719.

- Baker, A.R., and T.D. Jickells (2006), Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17608, doi:10.1029/2006GL026557.
- Baker, A.R., K. Weston, S.D. Kelly, M. Voss, P. Streu, and J.N. Cape (2007), Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic atmosphere: Links to primary productivity and nitrogen fixation, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 54 (10), 1704-1720.
- Balan, E., T. Allard, B. Boizot, G. Morin and J.P. Muller (2000), Quantitative measurement of paramagnetic Fe<sup>3+</sup> in kaolinite, *Clays Clay Minerals*, 48, 439–445.
- Bielders, C.L., J.-L. Rajot, and M. Amadou (2002), Transport of soil and nutrients by wind in bush fallow land and traditionally managed cultivated fields in the Sahel, *Geoderma*, 109 ( 1-2), 19-39.
- Barbeau, K., E.L. Rue, K.W. Bruland, and A. Butler (2001), Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron(III)-binding ligands, *Nature*, 413( 6854), 409-413.
- Bergametti, G., *Apports de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: Aspects géochimiques et météorologiques*, thèse, Université Paris 7, Paris, 1987.
- Bergametti, G., E. Remoudaki, R. Losno, E. Steiner, B. Chatenet and P. Buat-Menard (1992), Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northwestern Mediterranean, *J. Atmos. Chem.*, 14 (1-4), 501-513.
- Bonnet, S., and C. Guieu (2004), Dissolution of atmospheric iron in seawater, *Geophys. Res. Lett.*, 31 L03303, doi:10.1029/2003GL018423.
- Boutron, C.F. (1990), A clean laboratory for ultralow concentration heavy metal analysis, *Fresenius J Anal Chem*, 337, 482-491.
- Bruland, K. W., *Trace elements in seawater*, In: Riley, P. Chester, R., Chemical oceanography, Vol. 8, p. 157-220, Academic Press, London, 1983.
- Bruland, K.W., K.J. Orians and J.P. Cowen (1994), Reactive trace metals in the stratified central North Pacific, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 15, 3171–3182.
- Buck, C. S., W.M. Landing, J.A. Resing and G.T. Lebon (2006), Aerosol iron and aluminum solubility in the northwest Pacific Ocean: Results from the 2002 IOC cruise, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 7, Q04M07, doi:10.1029/2005GC000977.
- Busek, P. R. and M. Posfai (1999), Airborne mineral and related aerosol particles: effects on climate and the environment, *PNAS*, 96, 3372-3379.
- Butler, A. (1998), Acquisition and utilization of transition metal ions by marine organisms, *Science*, 281, 207-210.



- Cachier, H., and J. Ducret (1991), Influence of biomass burning on equatorial African rains, *Nature*, 352, 6332, 228-230.
- Caillère, S., S. Hénin and M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris, 1982.
- Carmichael, G.R., Y. Zhang, L.L. Chen, M.S. Hong and H. Ueda (1996), Seasonal variation of aerosol composition at Cheju Island, Korea, *Atmos. Environ.*, 30, 2407–2416.
- Carroll, D. and H.C. Starkey (1971), Reactivity of clay minerals with acids and alkalies, *Clays Clay Minerals*, 19, 321-333.
- Caquineau, S., *Les sources des aerosols sahariens transportés au dessus de l'Atlantique tropical Nord: localisation et caractéristiques minéralogiques*, thèse, Université Paris 12, Créteil, 1997.
- Caquineau, S., M.C. Magonthier, A. Gaudichet, and L. Gomes (1997), An improved procedure for the X-ray diffraction analysis of low mass atmospheric dust samples, *Eur. J. Mineral.*, 9, 157-166.
- Caquineau, S., A. Gaudichet, L. Gomes, M.C. Magonthier and B. Chatenet (1998), Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols, *Geophys. Res. Let.*, 25 (7), 983-986.
- Caquineau, S., A. Gaudichet, L. Gomes and M. Legrand (2002), Mineralogy of Saharan dust transported over northwestern tropical Atlantic ocean in relation to source regions, *J. Geophys. Res.*, 107 (D15), 10.1029/2000JD000247.
- Chen, Y., and R. Siefert (2004), Seasonal and spatial distribution and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over tropical and subtropical North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 109 ( D09305), doi:10.1029/2003JD003958.
- Chen, Y., J. Street, and A. Paytan (2006), Comparison between pure-water- and seawater-soluble nutrient concentrations of aerosols from the Gulf of Aqaba, *Mar. Chem*, 101, 141–152.
- Chester, R and L. R. Johnson (1971), Atmospheric Dusts collected of the West African Coast, *Nature*, 229, 105-107.
- Chester, R., H. Elderfield, J. J. Griffin, L. R. Johnson, and R. C. Padgham (1972), Eolian dust along the eastern margins of the Atlantic Ocean, *Mar. Geol.*, 13, 91– 105.
- Chester, R., K.J.T. Murphy, F.J. Lin, A.S. Berry, G.A. Bradshaw, and P.A. Corcoran (1993), factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by "dry" deposition mode., *Mar. Chem.*, 42, 107-126.
- Chiapello, I., G. Bergametti, L. Gomes, B. Chatenet, F. Dulac, J. Pimenta and E. Santos Soares, (1995), An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the north-eastern tropical Atlantic, *Geophys. Res. Let.*, 22 (23), 3191-3194.

- Chiapello, I., G. Bergametti, B. Chatenet, P. Bousquet, F. Dulac and E.S. Soares (1997), Origins of African dust transported over the northeastern tropical Atlantic, *J. Geophys. Res.*, 102, 13701–13709.
- Chuang, P.Y., R.M. Duvall, M.M. Shafer, and J.J. Schauer (2005), The origin of water soluble particulate iron in the Asian atmospheric outflow, *Geophys. Res. Lett.*, 32 (L07813), doi:10.1029/2004GL021946.
- Claquin, T., M. Schulz and Y. Balkanski (1999), Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources, *J. Geophys. Res.*, 104, 22243–22256.
- Cornell, R.M., A.M. Posner and J.P. Quirk (1974), Crystal morphology and the dissolution of goethite, *J. inorg. nucl. Chem.*, 36, 1937-1946.
- Cwiertny, D. M., J. Baltrusaitis, G. J. Hunter, A. Laskin, M. M. Scherer, and V. H. Grassian (2008), Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials, *J. Geophys. Res.*, 113 (D05202), doi:10.1029/2007JD009332.
- de Baar, J. W. (2005), Synthesis of iron fertilization experiments: From the Iron Age in the Age of Enlightenment, *J. Geophys. Res.*, 110 (C09S16), doi:10.1029/2004JC002601,
- Deer, W. A., R.A. Howie and J. Zussman, *Rockforming minerals*, Longman Press, London, 1962.
- Deer, W.A., R.A. Howie and J. Zussman, *An introduction to the rock-forming minerals*, Longman, London, 1976.
- Deguillaume, L., M. Leriche, K. Desboeufs, G. Mailhot, C. George, and N. Chaumerliac (2005), Transition Metals in Atmospheric Liquid Phases: Sources, Reactivity and Sensitive Parameters, *Chem. Rev.*, 105, 3388-3431.
- Delany, A.C., D.W. Parkin, J.J. Griffin, E.D. Goldberg, and B.E.F. Reinmann (1967), Airbone dust collected at Barbados, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 885-909.
- Dentener, F.J., G.R. Carmichael, Y. Zhang, J. Lelieveld, and P.J. Crutzen (1996), Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere, *J. Geophys. Res.*, 101, 22869-22889.
- Desboeufs, K.V., *Contribution à l'étude des processus d'altération de l'aérosol dans les nuages*, thèse, Université Paris 7, Créteil, 1997.
- Desboeufs, K., R. Losno, F. Vimeux, and S. Cholbi (1999), pH dependent dissolution of wind transported Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, 104, 21287-21299.
- Desboeufs, K.V., R. Losno, and J.L. Colin (2001), Factors influencing aerosol solubility during cloud processes, *Atmos. Environ.*, 35, 3529-3537.

- Desboeufs, K.V., R. Losno, and J.L. Colin (2001), Atmospheric particles dissolution process in the cloud droplets, *J. Aerosol Science*, 32, Supplement 1, S273-S274.
- Desboeufs, K.V., R. Losno, and J.L. Colin (2003), Figures of merit of pneumatic and ultrasonic sample introduction systems in inductively coupled plasma-multichannel-based emission spectrometry in an ultra-clean environment, *Analytical And Bioanalytical Chemistry*, 375(4), 567-573.
- Desboeufs, K.V., A. Sofikitis, R. Losno, J.L. Colin and P. Ausset (2005), Dissolution and solubility of trace metals from natural and anthropogenic aerosol particulate matter, *Chemosphere*, 58, 195-203.
- Dos Santos Afonso, M., and C.D. Di Risio (2000), Model for dissolution of irradiated metal oxides: reactivity and structure, *Radiation Physics and Chemistry*, 58 (3), 261-265.
- Dress, L. R., A. Manu, L.P. Wilding (1993), Characteristics of aeolian dusts in Niger, West Africa, *Geoderma*, 59 (1-4), 213-233.
- Duce, R. A., C. K. Unni, B. J. Ray, J. Prospero and J.T. Merrill (1980), Long-range atmospheric transport of soil dust from Asia to the tropical north Pacific: temporal variability, *Science*, 209, 1522-1524.
- Duce, R.A., P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.M. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast and M. Zhou (1991), The atmospheric input of trace species to the world ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 5, 193-259.
- Erickson, D.J., J.L. Hernadez, P. Ginoux, G.G. Gregg, C. McClain, and J. Christian (2003), Atmospheric iron delivery and surface ocean biological activity in the Southern Ocean and Patagonia region, *Geophys. Res. Lett.*, 30, 12, 1609, doi:10.1029/2003GL017241.
- Fagerlund, G. (1973), Determination of specific surface by the BET method, *Mater. Struct.*, 6 (3), 239-245.
- Falkowski, P.G., R.J. Scholes, E. Boyle, J. Canadell, D. Canfield, J. Elser, N. Gruber, K. Hibbard, P. Hogberg, S. Linder, F.T. Mackenzie, B. Moore III, T. Pedersen, T.Y. Rosenthal, S. Seitzinger, V. Smetacek and W. Steffan (2000), The global carbon cycle: a test of our knowledge of earth as a system, *Science*, 290, 291-296.
- Falkowski, P.G., R.T. Barber and V. Smetacek (1998), Biogeochemical controls and feedbacks on ocean primary production, *Science*, 281, 200-206

- Falkovich, A.H., E. Ganor, Z. Levin, P. Formenti, and Y. Rudich (2001), Chemical and mineralogical analysis of individual mineral dust particles, *J. Geophys. Res.*, 106 (D16), 18,029-18,036.
- Falkovich, A. H., G. Schkolnik, E. Ganor and Y. Rudich (2004), Adsorption of organic compounds pertinent to urban environments onto mineral dust particles, *J. Geophys. Res.*, 109 (D2), D02208, doi:10.1029/2003JD003919.
- Fan, S.M., L.W. Horowitz, H. Levy II and W.J. Moxim (2004), Impact of air pollution on wet deposition of mineral dust aerosols, *Geophys. Res. Lett.*, 31 (2), 1-4.
- Fan, S.M., W.J. Moxim, and H. Levy II (2006), Aeolian input of bio-available iron to the ocean, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L07602, doi:10.1029/2005GL024852.
- Faust, B.C., and J. Hoigné (1990), Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ.*, 24 A, 79-89.
- Faust, B.C., *A review of the photochemical redox reactions of iron(III) species in atmospheric, oceanic and surface waters: influences on geochemical cycles and oxidant formation*, In: Helz, G.R. Editor, *Aquatic and Surface Photochemistry* Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, pp. 3–37, 1994.
- Flynn, C.M.J. (1984), Hydrolysis of Inorganic Iron (III) Salts, *Chem. Rev.*, 84, 31-41.
- Formenti, P., M. O. Andreae, L. Lange, G. Roberts, J. Cafmeyer, I. Rajta, W. Maenhaut, B. N. Holben, P. Artaxo, and J. Lelieveld (2001), Saharan dust in Brazil and Suriname during the Large-Scale Biosphere-Atmosphere Experiment in Amazonia (LBA)-Cooperative LBA Airborne Regional Experiment (CLAIRE) in March 1998, *J. Geophys. Res.*, 106, 14919-14934.
- Formenti, P., W. Elbert, W. Maenhaut, J.M. Haywood, and M.O. Andreae (2003), Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000, *J. Geophys. Res.*, 108(D18), doi:10.1029/2002JD002648.
- Formenti P., J. L. Rajot, S. Chevaillier, K. Desboeufs, **E. Journet**, A. Gaudichet, S. Alfaro, S. Nava, M. Chiari, P. Prati, S. Caquineau, C. Oikonomou, H. Cachier, J. Haywood, H. Coe and E. Highwood (2008), Composition of mineral dust of aerosols over Western Africa (I): results from the AMMA dry season campaign, *J. Geophys. Res.*, in press.
- Foner, H.A. and E. Ganor (1992), The chemical and mineralogical composition of some urban atmospheric aerosols in Israel, *Atmos. Environ.*, 26B, 125-133
- Fuhrman, J.A. and D.G. Capone (1991), Possible biogeochemical consequences of ocean fertilisation, *Limnology and Oceanography*, 68, 1951–1959.

- Fung, I. Y., S.K. Meyn, I. Tegen, S.C. Doney, J.G. John, and J.K.B Bishop (2000), Iron supply and demand in the upper ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 14(1), 281-295.
- Gaiero, D.M., J.L. Probst, P.J. Depetris, S.M. Bidart and L. Leleyter (2003), Iron and other transition metals in Patagonian riverborne and windborne materials: geochemical control and transport to the southern South Atlantic Ocean, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 19, 3603-3623.
- Galy-Lacaux, C. and A.I. Modi (1998), Precipitation Chemistry in the Sahelian Savanna of Niger, Africa, *J. Atmos. Chem.*, 30, 319-343.
- Game, P.M. (1964), Observations on a dustfall in the eastern Atlantic, *J. Sedimentary Res.*, 34, 355-359.
- Gao, Y., and J.R. Anderson (2001), Characteristics of chinese aerosols determined by individual-particle analysis, *J. Geophys. Res.*, 106 (D16), 18,037-18,045.
- Gao, Y., S.M. Fan, and J.L. Samiento (2003), Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: A modeling perspective and its implication for natural iron fertilization in the ocean, *J. Geophys. Res.*, 108, D7, 4221, doi: 10.1029/2002JD002420.
- Gasso, S. and A.F. Stein (2007), Does dust from Patagonia reach the sub-Antarctic Atlantic Ocean?, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L01801, doi:10.1029/2006GL027693.
- Gaudette, H.E., R.E. Grim and C.F. Metzger (1966), Illite: a model based on the sorption behavior of cesium, *Am. Mineral*, 51, 1649-1656.
- Gibson, E., P. K. Hudson and V. H. Grassian (2006), Physicochemical Properties of Nitrate Aerosols: Implications for the Atmosphere, *J. Phys. Chem. A*, 110 (42), 11785 -11799.
- Gillies, J. A., W.G. Nickling and G.H. McTainsh (1996), Dust concentrations and particle-size characteristics of an intense dust haze event : inland delta region, Mali, West Africa, *Atmos. Environ.*, 30, 1081-1090.
- Glaccum, R.A. and J.M. Prospero (1980), Saharan aerosols over the tropical North Atlantic-Mineralogy, *Mar. Geol.*, 37, 295-321.
- Gold, C. M., P. A. Cavell, and D. G. W. Smith (1983), Clay minerals in mixtures: Sample preparation, analysis and statistical interpretation, *Clays Clay Minerals*, 31, 191-199.
- Griffin, D. W., V. H. Garrison, J. R. Herman, and E. A. Shinn (2001), African desert dust in the Caribbean atmosphere: Microbiology and public health, *Aerobiologia*, 17, 203 – 213.
- Griffin, D.W., C.A. Kellogg, V.H. Garrison, and E.A. Shinn (2002), The Global Transport of Dust, *American Scientist*, 90, 228-235.

- Guerzoni, S., R. Chester, F. Dulac, C. Moulin, B. Herut, M-D Loye-Pilot, C. Measures, C. Migon, P. Rossini, C. Saydam and A. Soudine (1999), The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, *Progress in Oceanography*, 44, 147–190.
- Guieu, C., and A.J. Thomas, Saharan aerosols: From the soil to the ocean, in *The impact of desert dust across the Mediterranean*, edited by S.G.a.R. Chester, pp. 207-216, Kluwer academic publishers, Netherlands, 1996
- Guieu, C., M.-D. Loÿe-Pilot, C. Ridame, and C. Thomas (2002), Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.*, 107, D15 2001JD000582, doi:10.1029/2001JD000582.
- Hand, J.L., N.M. Mahowald, Y. Chen, R.L. Siefert, C. Luo, A. Subramaniam and I. Fung (2004), Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.*, 109, D17205, doi:10.1029/2004JD004574,.
- Hering, J. and W. Stumm (1990), Oxidative and reductive dissolution of minerals, *Mineral-Water Interface Geochemistry, Rev. Mineral.*, 23, 11, 427-465.
- Herut, B., A. Starinsky, A. Katz and D. Rosenfeld (2000), Relationship between the acidity and chemical composition of rainwater and climatological conditions along a transition zone between large deserts and Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 34, 1281-1292.
- Heese, B., T. Dinter, M. Esselborn, T. Mäüller, D. Althausen and M. Wiegne (2008), Lidar profiles of dust optical properties over Tinfou, Morocco, during SAMUM, *Tellus*, in press.
- Iriondo, M. (2000), Patagonian dust in Antarctica, *Quaternary International*, 68-71, 83-86.
- Jerez, J., M. Flury, J. Shang and Y. Deng (2006), Coating of silica sand with aluminosilicate clay, *J. of Colloid and Interface Science*, 294, 155–164.
- Jickells, T.D. and L.J. Spokes, *Atmospheric Iron inputs to the Oceans, biogeochemistry of iron in seawater*, edited by D.R. Turner, and K.A. Hunter, pp. 85-121, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.
- Jickells, T.D., Z. S. An, K.K. Andersen, A.R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, J.J. Cao, P.W. Boyd, R. A. Duce, K. A. Hunter, H. Kawahata, N. Kubilay, J. la Roche, P. S. Liss, N. Mahowald, J. M. Prospero, A. J. Ridgwell, I. Tegen and R. Torres (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate, *Science*, 308, 5718, 67-71.
- Johansen, A.M., R.L. Siefert and M.R. Hoffmann (2000), Chemical composition of aerosols collected over the tropical North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, 105, D12, 15,277-15,312.

- Johansen, A. M. and M. R. Hoffmann (2003) Chemical characterization of ambient aerosol collected during the northeast monsoon season over the Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals, *J. Geophys. Res.*, 108(D14), 4408.
- Johnson, L.R. (1976), Particle-size fractionation of eolian dusts during transport and sampling, *Mar. Geol.*, 21, M17-M21.
- Johnson, K. S., V.A. Elrod, S.E. Fitzwater, J.N. Plant, F.P. Chavez, S.J. Tanner, R.M. Gordon, D.L. Westphal, K.D. Perry J. Wu and D.M. Karl (2003), Surface ocean-lower atmosphere interactions in the Northeast Pacific Gyre: Aerosols, iron, and the ecosystem response, *Global Biogeochem. Cycles*, 17(2), 1063, doi:10.1029/2002GB002004.
- Johnson, B., B. Heese, S. Kim, S. Mc Farlane, A. Jones, N. Bellouin, S.R. Osborne, J.M. Haywood (2008), Vertical distribution and radiative forcing of mineral dust and biomass burning aerosol over West Africa during DABEX. *J. Geophys. Res.*, in press.
- Journet, E.**, K.V. Desboeufs, A. Sofitikis, G. Varrault and J.L. Colin (2007), In situ speciation of trace Fe(II) and Fe(III) in atmospheric waters by the FZ method coupled to GFAAS analysis, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 87, No. 9, 647–658.
- Journet, E.**, K.V. Desboeufs, S. Caquineau, and J.L. Colin (2008), Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 35, doi:10.1029/2007GL031589.
- Junge, C. (1964), The modification of aerosol size distribution in the atmosphere: final technical report, *Contract Da 91-591 EVC 2979 US ARMY San Diego*.
- Kasahara, M., J.H. Park, and K. Yamamoto (1996), Characterization of atmospheric aerosols separated by particle size and water solubility using PIXE analysis, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 109, 10, 471-475.
- Kaufman, Y. J., I. Koren, L. Remer, D. Tanre', P. Ginoux, and S. Fan (2004), Dust transport and deposition observed from the Terra-MODIS spacecraft over the Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, doi:10.1029/2003JD004436,
- Kawamura, K., I.R. Kaplan (1987), Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, 21, 105–110.
- Kawamura, K., H. Kasukabe and L.A. Barrie (1996), Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in Arctic aerosols: one year of observations, *Atmos. Environ.*, 30, 1709-1722.
- Kieber, R.J., K. Williams, J.D. Willey, S. Skrabal and G.B. Avery Jr. (2001a) Iron speciation in coastal rainwater: concentration and deposition to seawater, *Mar. Chem.*, 73, 83–95.

- Kieber, R.J., B. Peake, J.D. Willey, and B. Jacobs (2001b), Iron speciation and hydrogen peroxide concentrations in New Zealand rainwater, *Atmos. Environ.*, 35 (34), 6041-6048.
- Kieber, R.J., J.D. Willey, and G.B. Avery Jr. (2003), Temporal variability of rainwater iron speciation at the Bermuda Atlantic Time Series Station, *J. Geophys. Res.*, 108, C8, 3277, doi:10.1029/2001JC001031.
- Kieber, R.J., S.A. Skrabal, B.J. Smith, and J.D. Willey (2005), Organic Complexation of Fe(II) and its Impact on the Redox Cycling of Iron in Rain, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6, 1576-1583.
- Knippertz, P., C. Deutscher, K. Kandler, T. Müller, O. Schulz, and L. Schütz (2007), Dust mobilization due to density currents in the Atlas region: Observations from the Saharan Mineral Dust Experiment 2006 field campaign, *J. Geophys. Res.*, 112, D21109, doi:10.1029/2007JD008774.
- Koçak, M., N. Mihalopoulos and N. Kubilay (2007), Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean, *Atmos. Environ.*, 41, 7351–7368.
- Kutsuna, S., L. Chen, K. Ohno, N. Negishi, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Tokuhashi, and A. Sekiya (2003), Laboratory study on heterogeneous decomposition of methyl chloroform on various standard aluminosilica clay minerals as a potential tropospheric sink, *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1063–1082.
- Lafon, S., *Les oxydes de fer dans l'aérosol désertique en relation avec ses propriétés optiques : caractérisation physico-chimique de poussière minérales générées en soufflerie*, thèse, Université Paris 12, Créteil, 2004.
- Lafon, S., J.-L. Rajot, S.C. Alfaro, and A. Gaudichet (2004), Quantification of iron oxides in desert aerosol, *Atmos. Environ.*, 38, 1211-1218.
- Lafon, S., I. N. Sokolik, J. L. Rajot, S. Caquineau, and A. Gaudichet (2006), Characterization of iron oxides in mineral dust aerosols: Implications for light absorption, *J. Geophys. Res.*, 111, D21207, doi:10.1029/2005JD007016.
- Laskin, A., M.J. Iedema, A. Ichkovich, E.R. Graber, I. Taraniuk and Y. Rudich (2005), Direct observation of completely processed calcium carbonate dust particles, *Faraday Discussions* 130, 453–468.
- Lefer, B.L., R.W. Talbot, R.C. Harriss, J.D. Bradshaw, S.T. Sandholm, J.O. Olson, G.W. Sachse, J. Collins, M.A. Shipham, D.R. Blake, K.I. Klemm, O. Klemm, K. Gorzelska, J. Barrick (1994), Enhancement of acidic gases in biomass burning impacted air masses over Canada, *J. Geophys. Res.*, 99, 1721-1737.



- Lefèvre, N., and A.J. Watson (1999), Modeling the geochemical cycle of iron in the oceans and its impact on atmospheric CO<sub>2</sub> concentrations, *Global Biogeochem. Cycles*, 13, 727–736.
- Leinen, M., J.M. Prospero, E. Arnold, M. Blank (1994), Mineralogy of aeolian dust reaching the North Pacific Ocean. 1: Sampling and analysis, *J. Geophys. Res.*, 99, D10, 21017-21023.
- Lenes, J. M., B. P. Darrow, C. Cattrall, C. A. Heil, M. Callahan, G. A. Vargo, R. H. Byrne, J.M. Prospero, D. E. Bates, K. A. Fanning, and J. J. Walsh (2001), Iron fertilization and the *Trichodesmium* response on the West Florida shelf, *Limnology and Oceanography*, 46, 1261–1277.
- Levin, Z., C. Price and E. Ganor (1990), Contribution of sulfate and desert aerosols to the acidification of clouds and rain in Israel, *Atmos. Environ.*, 24A, 5, 1143-1151.
- Li, Z., and V.P. Aneja (1992), Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the Eastern United States, *Atmos. Environ.*, 26A, 2001-2017.
- Li-Jones, X. and J.M. Prospero (1998), Variations in the size distribution of non-sea-salt sulfate aerosol in the marine boundary layer at Barbados: impact of Saharan Dust, *J. Geophys. Res.*, 103, 16073–16084.
- Lim, B., and T.D. Jickells (1990), Dissolved, particulate and acid-leachable trace metal concentrations in North Atlantic precipitation collected on the global change expedition, *Global Biogeochem. Cycles*, 4, 445-458.
- Losno, R., G. Bergametti, P. Carlier, and G. Mouvier (1991), Major ions in marine rainwater with attention to sources of alkaline and acidic species, *Atmos. Environ.*, 25, 771-777.
- Losno, R., J.L. Colin, N. Lebris, G. Bergametti, T. Jickells, and B. Lim (1993), Aluminium solubility in rainwater and molten snow, *J. Atmos. Chem.*, 17, 29-43.
- Loÿe-Pilot, M.D., J.M. Martin, and J. Morelli (1986), Influence of Saharan dust on rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean, *Nature*, 321, 427-428.
- Loÿe-Pilot, M.D., C. Guieu, C. Klein, N. Mihalopoulos, C. Ridame, A. Dufour, G. Kouvarakis, Z. Marakaki and C. Oikonomou (2005), Les apports atmosphériques en milieu méditerranéen nord occidental et leur évolution : étude dans la Réserve de Biosphère du Fango, Trav. Sci. du Parc naturel régional de Corse et Réserves Naturelles, 62, 29-40.
- Mahowald, N., Kohfeld, K., Hansson, M., Balkanski, Y., Harrison, S.P., Prentice, I.C., Schulz, M. and Rodhe, H. (1999), Dust sources and deposition during the last glacial maximum and current climate: a comparison of model results with paleodata from ice cores and marine sediments. *J. Geophys. Res.*, 104 D13, 15895–15916

- Mahowald, N., A. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R. Duce, T. Jickells, N. Kubilay, J. Prospero, and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, 109, 4, doi:10.1029/2004GB002402.
- Mackenzie, R.C. (1957), The Illite in some Old Red Sandstone Soils and Sediments, *Mineralogical Magazine*, 31, 239, 681-689.
- Mackie, D.S., P.W. Boyd, K.A. Hunter, and G.H. McTainsh (2005), Simulating the cloud processing of iron in Australian dust: pH and dust concentration, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L06809, doi:10.1029/2004GL022122.
- Mamane, Y. and J. Gottlieb (1989), Heterogeneous reactions of minerals with sulfur and nitrogen oxides, *J. Aerosol Sci.*, 20, 303–311.
- Manoj, S.V., C.D. Mishra, M. Sharma, A. Rani, R. Jain, S.P. Bansal, and K.S. Gupta (2000), Iron, manganese and copper concentrations in wet precipitations and kinetics of the oxidation of SO<sub>2</sub> in rain water at two urban sites, Jaipur and Kota, in Western India, *Atmos. Environ.*, 34, 26, 4479-4486.
- Martin, J.H., R.M. Gordon and E. Fitzwater (1991), The case for iron, *Limnology Oceanography*, 36, 1793–1802.
- Matsuki, A., Y. Iwasaka, G.Y. Shi, D.Z. Zhang, D. Trochine, M. Yamada, Y.S. Kim, B. Chen, T. Nagatani, T. Miyazawa, M. Nagatani, H. Nakata (2005), Morphological and chemical modification of mineral dust: observational insight into the heterogeneous uptake of acidic gases, *Geophys. Res. Lett.*, 32, L22806, doi:10.1029/2005GL024176.
- McTainsh, G., Y.C. Chan, H. McGowan, J. Leys and K. Tews (2005), The 23<sup>rd</sup> October 2002 dust storm in eastern Australia : characteristics and meteorological conditions, *Atmos. Environ.*, 39, 7, 1227-1236.
- Mermut, A. R., and A. F. Cano (2001), Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: Chemical analyses of major elements, *Clays Clay Minerals*, 49 (5), 381– 386.
- Merrill, J., E. Arnold, M. Leinen and C. Weaver (1994), Mineralogy of aeolian dust reaching the North Pacific Ocean 2. Relationship of mineral assemblages to atmospheric transport patterns. *J. Geophys. Res.*, 99 (D10), 21025-21032.
- Meskhidze, N., W.L. Chameides, A. Nenes, and G. Chen (2003), Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions affect ocean productivity?, *Geophys. Res. Lett.*, 30(21), 2085, doi:10.1029/2003GL018035.
- Meskhidze, N., W. L. Chameides, and A. Nenes (2005), Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization?, *J. Geophys. Res.*, 110, D03301, doi:10.1029/2004JD005082.

- Mills, M.M., C. Ridame, C. Davey, J. La Roche and R.J. Geider (2004), Iron and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic, *Nature*, 429, 292-294.
- Modi, A. I., J.P. Lacaux, L. Labroue and J.G.R. Baudet (1995), Chimie des aérosols et des pluies dans la savane semi-aride du Niger pendant la saison humide 1989, *Sécheresse*, 6, 331–335.
- Moore, R.M., J.E. Milley, and A. Chatt (1984), The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of Iron, *Oceanologica Acta*, 7, 221-228.
- Moreno, T., X. Querol, S. Castillo, A. Alastuey, E. Cuevas, L. Herrmann, M. Mounkaila, J. Elvira, W. Gibbons (2006), Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara–Sahel Dust Corridor, *Chemosphere*, 65, 261–270.
- Mori, I., M. Nishikawa, Y. Iwasaka (1998), Chemical reaction during the coagulation of ammonium sulphate and mineral particles in the atmosphere, *The Science of the Total Environment* 224, 87-91.
- Moula, M., J. Verdebout, and H.U Eva (2002), Aerosol optical thickness retrieval over the Atlantic Ocean using GOES imager data, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 27 (35), 1525-1531.
- Nakabayashi, S., K. Kuma, K. Sasaoka, S. Saitoh, M. Mochizuki, N. Shiga, and M. Kusakabe (2002), Variation in iron(III) solubility and iron concentration in the northwestern North Pacific Ocean, *Limnology Oceanography*, 47, 885–892.
- Nicholson, S. (2000), Land and surface processes and Sahel climate, *Reviews of Geophysics*, 38, 1, 117–139.
- N'Tchayi, G.M., J. Bertrand, M. Legrand, and J. Baudet (1994), Temporal and spatial variations of the atmospheric dust loading throughout West Africa over the last thirty years, *Ann. Geophys.*, 12, 265-273.
- Ohta, A., H. Tsuno, H. Kagi, Y. Kanai, M. Nomura, R. Zhang, S. Terashima and N. Imai (2006) Chemical compositions and XANES speciations of Fe, Mn and Zn from aerosols collected in China and Japan during dust events, *Geochem. J.*, 40, 363-376.
- Okada, K., A. Kobayashy, Y. Iwasaka, H. Naruse, T. Tanaka and O. Nemoto (1987), Features of individual Asian dust-storm particles collected at Nagoya, Japon, *Journal of the Meteorological Society of Japan*, 65 (3), 515-521.
- Osborne, S. R., B. Johnson, J. Haywood, C. McConnell, A. Baran, M. Harrison (2008), Physical and optical properties of mineral dust aerosol during the Dust and Biomass Experiment (DABEX), *J. Geophys. Res.*, in press.

- Özsöy, T., and A.C. Saydam (2001), Iron speciation in the North-Eastern Mediterranean and its relationship with Sahara dust, *J. Atmos. Chem.*, 40, 41-76.
- Pandithurai G., R. Pinker, O. Dubovik, B. Holben, and T. Aro (2001), Remote sensing of aerosol optical characteristics in sub-Sahel, West Africa, *J. Geophys. Res.*, 106(D22), 28347-28356.
- Paris, R., *Etude de la fraction soluble du fer issu des aérosols en zone Sahélo-Saharienne dans le cadre des campagnes DABEX et DODO : implication du mélange de feux de biomasse et de masses d'air désertiques*, master 2, Université Paris 12, Paris, 2004.
- Petit, J.R., Mounier, L., Jouzel, J., Korotkevich, Y.S., Kotlyakov, V.I. and Lorius, C. (1990), Palaeoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. *Nature*, 343, 56–58.
- Petit, R.H., M. Legrand, I. Jankowiak, J. Molinie, C. Asselin de Beauville, G. Marion, and J.L. Mansot (2005), Transport of Saharan dust over the Caribbean Islands: Study of an event, *J. Geophys. Res.*, 110, D18S09, doi:10.1029/2004JD004748.
- Petzold A., B. Weinzierl, M. Esselborn, K. Rasp, M. Fiebig, F. Wagner, A. Virkkula, *Saharan mineral dust experiment (SAMUM) 2006: vertical profiles of dust particle properties from airborne in situ and LIDAR observations*, IUGG XXIV General Assembly, Perugia, 2007.
- Péwé, T. L., (1981), Desert dust : an overview, in Desert dust. Origin, characteristics and effet on man, *Geol. Soc. Am.*, Special Paper, 186.
- Prospero, J. M. and R. Nees (1977), Dust concentration in the atmosphere of the equatorial North Atlantic : possible relationship to the sahelian drought, *Science*, 196, 1196-1198
- Prospero, J.M., R.A. Glaccum, and R.T. Nees (1981), Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America, *Nature*, 289, 5798, 570-572.
- Prospero, J.M., and R.T. Nees (1986), Impact of the North African drought and El Nino on mineral dust in the Barbados trade winds, *Nature*, 320, 735-738.
- Prospero, J.M. (1999), Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3396–3403.
- Pulido-Villena, E., T. Wagener and C. Guieu (2008),
- Putaud, J.P., R. Van Dingenen, A. Dell'acqua, F. Raes, E. Matta, S. Decesari, M.C. Facchini and S. Fuzzi (2004), Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC, *Atmos. Chem. Phys.*, 4, 889–902.

- Rajot, J.L. and C. Valentin, *Wind eroded versus deposited mineral dust a mass budget for a Sahelian village land unit in Niger*, In: Ascough, II, J.C. and Flanagan, D.C., Editors, Soil Erosion Research for the 21st Century Proceedings of the International Symposium, Honolulu, 2001.
- Rajot, J.L. (2001), Wind blown sediment mass budget of Sahelian village land units in Niger. *Bull. Soc. Geol. Fr.*, 172, 523–531.
- Rajot, J. L., P. Formenti, S. Alfaro, S. Chevaillier, B. Chatenet, K. Desboeufs, A. Gaudichet, **E. Journet**, A. Mamane, N. Mouget, A. Zakou (2008), AMMA dust experiment: An overview of measurements during the dry season special observation period (SOP 0) at the Banizoumbou (Niger) supersite, *J. Geophys. Res.*, in press.
- Redelsperger, J.L., C.D. Thorncroft, A. Diedhiou, T. Lebel, D.J. Parker, and J. Polcher (2006a), African Monsoon Multidisciplinary Analysis: An International Research Project and Field Campaign, *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 87, 1739–1746.
- Redelsperger, J.L., and al. (2006b), AMMA, une étude multidisciplinaire de la mousson ouest-africaine, *La Météorologie*, 54, 22-32.
- Reid, J.S., H.H. Jonsson, H.B. Maring, A. Smirnov, D.L. Savoie, S.S. Cliff, E.A. Reid, J.M. Livingston, M.M. Meier, O. Dubovik, and S.-C. Tsay (2003), Comparaison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa, *J. Geophys. Res.*, 108, NO. D19, 8593, doi:10.1029/2002JD002485.
- Rich, H.W., and F.M.M. Morel (1990), Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom *Thalassiosira weissflogii*, *Limnol. Oceanogr.*, 35, 652-662.
- Ridame, C., C. Guieu, and M.D. Löye-Pilot (1999), Trend in total atmospheric deposition fluxes of aluminium, iron and trace metals in the northwestern Mediterranean over the past decade (1985-1997), *J. Geophys. Res.*, 104, D23, 30,127-30,138.
- Ridame, C., and C. Guieu (2002), Saharan input of phosphorus to the oligotrophic water of the open western Mediterranean, *Limnol. Oceanogr.*, 47(3), 856– 869.
- Robert, M. (1973), The experimental transformation of mica towards smectite; relative importance of total charge and tetrahedral substitution, *Clays Clay Minerals*, 21, 167-174.
- Sarthou, G. and C. Jeandel (2001), Seasonal variations of iron concentrations in the Ligurian Sea and iron budget in the western Mediterranean, *Mar. Chem.*, 74, 115–129.
- Sarthou, G., A.R. Baker, S. Blain, E.P. Achterberg, M. Boye, A.R. Bowie, P. Croot, P. Laan, H.J.W. de Baar, T.D. Jickells, and P.J. Worsfold, (2003), Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 50, 10-11, 1339-1352.

- Sarthou, G., A. Baker, J. Kramer, P. Laan, A. Laës, S. Ussher, E. P. Achterberg, H. J.W. de Baar, K. R. Timmermans and S. Blain (2007), Influence of atmospheric inputs on the iron distribution in the subtropical North-East Atlantic Ocean, *Mar. Chem.*, 104, 186-202.
- Savoie, D.L., J.M. Prospero and E.S. Saltzman (1989), Non-sea-salt sulfate and nitrate in tradewind aerosol at Barbados: evidence for long-range transport, *J. Geophys. Res.*, 94, 5069–5080.
- Sawhney, B.L. and M.P.N. Gent (1990), Hydrophobicity of clay surfaces: sorption of 1,2-dibromoethane and trichloroethene, *Clays Clay Minerals*, 38 (1), 14-20.
- Saydam, A.C., and H. Senyuva (2002), Deserts: Can they be the potential suppliers of bioavailable iron?, *Geophys. Res. Letters*, 29 (11), 10.1029/2001GL013562.
- Schütz, L., R. Jaenicke H. and Pietrer, *Saharan dust transport over the north Atlantic ocean, in Desert dust : origin, characteristics, and effects on man*, edited by T. L. Péwé, pp. 87-100. Geol. Soc. Am., Boulder, 1981.
- Schwertmann, U. (1991), Solubility and dissolution of iron oxides, *Plant and Soil*, 130, 1-25.
- Seabaugh, J.L., H. Dong, R. K. Kukkadapu, D.D. Eberl, J.P. Morton and J. Kim (2006), Microbial reduction of Fe(III) in the fithian and muloorina illites: contrasting extends and rates of bioreduction, *Clays Clay Minerals*, 54, 1, 67-79, DOI: 10.1346/CCMN.2006.0540109.
- Seinfeld, J.H., *Atmospheric Chemistry of Air Pollution*, Wiley, New York, 1986.
- Sempere, R. and Kawamura, K. (1996) Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific, *Atmos. Environ.*, 30, 1609-1619.
- Siefert, R.L., A.M. Johansen, and M.R. Hoffmann (1999), Chemical characterization of ambient aerosol collected during the southwest monsoon and intermonsoon seasons over Arabian Sea: Labile-Fe(II) and other trace metals, *J. Geophys. Res.*, 104, D3, 3511-3526.
- Sofikitis, A., *Source et évolution des formes redox du fer en phase aqueuse atmosphérique*, thèse, Université Paris 7, Paris, 2004.
- Sofikitis, A.M., J.-L. Colin, K.V. Desboeufs, and R. Losno (2004), Iron analysis in atmospheric water samples by atomic absorption spectroscopy (AAS) in water–methanol., *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 460-464.
- Spokes, L.J., T.D. Jickells, and B. Lim (1994), Solubilisation of aerosol trace metals by cloud procesing: a laboratory study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58, 3281-3287.
- Stookey L.L., (1970), Ferrozine-A new spectrophotometric reagent for iron, *Anal. Chem.*, 42, 779-781.
- Stumm, W., and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, p249-250 , Wiley-Interscience, New-York, 1996.

- Stumm W. and G. Furrer, *The dissolution of oxides and aluminum silicates; examples of surface coordination-controlled kinetics in Aquatic Surface Chemistry*, W. Stumm ed., Wiley-Interscience, New-York, 1987.
- Stumm, W., and B. Sulzberger (1992), The cycling of iron in natural environments: Considerations based on laboratory studies of heterogeneous redox processes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 (8), 3233-3257.
- Stuut, J.-B., M. Zabel, V. Ratmeyer, P. Helmke, E. Schefuß, G. Lavik, and R. Schneider (2005), Provenance of present-day eolian dust collected off NW Africa, *J. Geophys. Res.*, 110, D04202, doi:10.1029/2004JD005161.
- Sullivan R. C., S. A. Guazzotti, D. A. Sodeman, and K. A. Prather (2007), Direct observations of the atmospheric processing of Asian mineral dust, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1213–1236,
- Sulzberger, B., D. Suter, C. Siffert, S. Banwart, and W. Stumm (1989), Dissolution of Fe(III) (hydr)oxides in natural waters; Laboratory assessment on the kinetics controlled by surface coordination., *Marine Chem.*, 28, 127-144.
- Sulzberger, B. and H. Laubscher (1995), Reactivity of various types of iron (III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution, *Mar. Chem.*, 50, 103–113.
- Sutheimer, S.H., P.A. Maurice and Q. Zhou (1999), Dissolution of well and poorly crystallized kaolinites: Al speciation and effects of surface characteristics, *Am. Mineral.*, 84, 620–628.
- Taylor, R.W, S. Shen, W.F. Bleam and S.I. Tu (2000), Chromate removal by dithionite-reduced clays: evidence from direct X-ray adsorption near edge spectroscopy (XANES) of chromate reduction at clay surfaces, *Clays Clay Minerals*, 48, 6, 648-654.
- Tegen, I., Harrison, S.P., Kohfeld, K. and Prentice, I.C. (2002), Impact of vegetation and preferential source areas on global dust aerosol: results from a model study, *J. Geophys. Res.*, 107 (D21), 4576–4603.
- Tegen, I., (2003), Modeling the mineral dust aerosol cycle in the climate system, *Quaternary Science Reviews*, 22, 1821-1834.
- Tegen, I., M. Werner, S.P. Harrison and K.E. Kohfeld (2004), Relative importance of climate and land use in determining present and future global soil dust emission, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05105, doi:10.1029/2003GL019216.
- Torrent, J., U. Schwertmann, H. Fechter and F. Alfarez (1983), Quantitative relationships Between soil color and hematite content, *Soil Science*, 136, 354-358.

- VanCuren, R. A., (2003), Asian aerosols in North America: Extracting the chemical composition and mass concentration of the Asian continental aerosol plume from long-term aerosol records in the western United States, *J. Geophys. Res.*, 108(D20), 4623, doi:10.1029/2003JD003459.
- Velay, J.-M., *Simulation expérimentale de la dissolution photochimique d'aérosols terrigènes dans le nuage*, Université Paris 7, Paris, 2006.
- Viollier, E., P.W. Inglett, K. Hunter, A.N. Roychoudhury, and P.U. Van Cappellen (2000), The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters, *Applied Geochemistry*, 15, 6, 785-790.
- Visser, F., J.A. Gerringa, S.J. Van der Gaast, H.J.W. de Baar, and K.R. Timmermans (2003), The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two antarctic diatoms species, *J. Physicol.*, 39, 1085-1094.
- Wagener, T., C. Guieu, R. Losno, S. Bonnet and N. Mahowald (2008), Revisiting atmospheric dust export to the Southern Hemisphere ocean : Biogeochemical implications, *Global Biochem. Cycles*, 22, GB2006, doi:10.1029/2007GB002984.
- Warneck, P. (2003), In-cloud chemistry open pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere, *Atmos. Environ.*, 37, 2423–2427.
- Weaver, C.E. and L.D. Pollard, *The Chemistry of Clay Minerals*, Elsevier, Amsterdam, 1975.
- Wells, M.L., N.M. Price and K.W. Bruland (1995), Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: a workshop report, *Mar. Chem.*, 48, 157–182.
- Wieland, E., B. Wehrli, and W. Stumm (1988), The coordination chemistry 361 of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1969–1981.
- Wieland, E. and W. Stumm (1992), Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 3339-3355.
- Willey, J.D., R.J. Kieber, K.H. Williams, J.S. Crozier, S.A. Skrabal, and J. Brooks Avery (2000), Temporal Variability of Iron Speciation in Coastal Rainwater, *J. Atmos. Chem.*, 37 (2), 185-205.
- Yang H. and Y. Gao (2007), Air-to-sea flux of soluble iron: is it driven more by HNO<sub>3</sub> or SO<sub>2</sub>? – an examination in the light of dust aging, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 10043–10063.
- Zhu, X., J.M. Prospero, F.J. Millero, D.L. Savoie, and G.W. Brass (1992), The solubility of ferric iron in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities., *Mar. Chem.*, 38, 91-107.
- Zhu, X., J.M. Prospero, and F.J. Millero (1997), Diel variability of soluble Fe(II) and soluble total Fe in North African dust in the trade winds at Barbados, *J. Geophys. Res.*, 102, 21,297-21,305.



- Zhuang, G. S., R. A. Duce, and D. R. Kester (1990), The solubility of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean, *J. Geophys. Res.*, 95, 16,207-16,216.
- Zhuang, G., Z. Yi, R.A. Duce, and P.R. Brown (1992), Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols, *Nature*, 355, 537-539.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce, and P. R. Brown (1992), Chemistry of iron in marine aerosols, *Global Biogeochem. Cycles*, 6, 161–173.
- Zhuang, G. and R.A. Duce (1993), The adsorption of dissolved iron on marine aerosol particles in surface waters of the open ocean, *DeepSea Res.*, 40, 1413–1429.
- Zhang, X. Y., S. L. Gong, Z. X. Shen, F. M. Mei, X. X. Xi, L. C. Liu, Z. J. Zhou, D. Wang, Y. Q. Wang, and Y. Cheng (2003), Characterization of soil dust aerosol in China and its transport and distribution during 2001 ACE-Asia: 1. Network observations, *J. Geophys. Res.*, 108(D9), 4261, doi:10.1029/ 2002JD002632.
- Zinder, B., G. Furrer and W. Stumm (1986), The coordination chemistry of weathering. 2. Dissolution of Fe(III)oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 1861–1869.

## INDEX DES FIGURES

### Introduction :

**Figure I.1 :** flux de dépôt moyen des poussières désertiques en  $\text{g/m}^2/\text{an}$  basé sur la combinaison de données publiées (source : Jickells et al., 2005).....11

### Chapitre 1 :

**Figure 1.1 :** Images satellites SeaWiFS (Seaviewing Wide Field-of-view Sensor) de panaches de poussières localisés en (a) Afrique de l'Ouest-Atlantique Nord, le 3 mars 2000 (b) Chine-Pacifique Ouest le 16 avril 1998.....16

**Figure 1.2 :** Carte illustrant le transport longues distances des poussières atmosphériques en fonction des saisons (Source : Griffin et al., 2002).....16

**Figure 1.3 :** Distribution géographique du rapport moyen entre dépôt humide et dépôt total de poussières désertiques (Source : Tegen et al., 2002).....17

**Figure 1.4 :** Evolution des concentration en Fe(II) (carré) et Fe(III) (cercle) en nM dans l'eau de mer du Golf Stream suite à l'addition (a) de 40nM de  $\text{FeCl}_2$  (ligne en pointillée) et d'un volume équivalent d'eau de pluie synthétique (pH 3,85  $\text{H}_2\text{SO}_4$  avec 80nM de Fe(II)aq) (ligne pleine) (b) d'une « vraie » eau de pluie (source : Kieber et al., 2001a).....20

**Figure 1.5 :** Index de stress lié au fer pour une solubilité estimée à 1 et 10% (Source : Fung et al., 2000).....21

**Figure 1.6 :** % de fer dissous en fonction du pH (adapté de Deguillaume et al., 2005).....28

**Figure 1.7 :** Représentation schématique de la dissolution des (hydr-)oxydes de Fer (III) par formation de complexes en surface de la particule (adaptée de Sulzberger et al., 1989 ; Hering et Stumm, 1990). Etape 1 : Formation rapide d'un complexe de surface par un mécanisme d'échange de ligands, Etape 2 : Lent détachement du métal central de la surface qui détermine la vitesse, Etape 3 : Régénération rapide de la surface.....30

**Figure 1.8 :** Solubilité du fer en fonction du temps avec (Lum) ou sans lumière (Obs) et pour un sol du Niger (carré) et des loess du Cap Vert (triangle) (adaptée de Velay, 2006).....32

**Figure 1.9 :** Distribution spatiale de la solubilité du fer pour des aérosols collectés en Atlantique (du 6 janvier au 19 février) (Chen et Siefert, 2004).....33

**Figure 1.10 :** Solubilité du fer issu d'aérosols collectés en Atlantique Tropical (a) en fonction de la teneur en fer dans l'air (Chen et Siefert, 2004) (b) en fonction de la concentration totale en fer en solution mis en solution (Baker et al., 2006b).....**34**

**Figure 1.11 :** Rapport des teneurs en sulfate anthropique sur fer total (à droite) et des teneurs en oxalate sur fer total (à gauche) en fonction de la solubilité du fer dans des aérosols collectées en Atlantique (Chen et Siefert, 2004).....**35**

**Figure 1.12 :** (à droite) Solubilité du fer en fonction de la concentration pondérale en aérosols pour des échantillons de l'hémisphère nord (puces pleines) et de hémisphère sud (puces vides). (à gauche) Groupes de données regroupant le rapport surface sur /volume de la particules en fonction de la concentration pondérale calculée pour des aérosols collectés près des sources (A), au milieu de l'Atlantique (B) et aux Caraïbes (C). Les puces (triangle, losange et carré) correspondent à des valeurs trouvées dans la littérature pour la même région. (Baker et Jickells 2006) .....**37**

**Figure 1.13 :** Images obtenues par MET ou MEB de différents types de particules désertiques. (a) illite isolée de petite taille, (b) kaolinite isolée de grande taille (c) oxyde de fer, (d) agrégat de grande taille composé de différents minéraux (e) agrégat homogène composé de kaolinite de petite taille (f) quartz (source : Lafon, 2004).....**38**

**Figure 1.14 :** Teneurs en fer en fonction des teneurs en aluminium dans des aérosols terrigènes Sahélo-Sahariens récoltés en zone source (en rouge) et en zone de dépôt (en vert) et dans des aérosols d'Asie (orange). (source : base de données disponible au LISA).....**41**

## **Chapitre 2 :**

**Figure 2.1 :** Schéma du montage expérimentale utilisé pour la séparation Fe(II)/Fe(III) par complexation avec la ferrozine (Fz\* : ferrozine fixée sur la résine) (Journet et al., 2007).....**48**

**Figure 2.2 :** Efficacité de rétention du Fe(II) par la matrice résine/ferrozine en fonction du pH de l'échantillon (Journet et al., 2007).....**49**

**Figure 2.3 :** Evolution du rapport Fe(II)/Fetot dissous en fonction du temps dans une solution acidifiée à pH 4.5 (a) et à pH 2 (b) (Journet et al., 2007).....**51**

**Figure 2.4 :** Protocole de collecte d'une pluie, en 4 étapes, pour la mesure de la spéciation redox du fer dissous.....**52**

**Figure 2.5 :** Schématisation du dispositif expérimental utilisé pour la mesure de solubilité cinétique du fer au laboratoire. Le principe est basé sur une séparation rapide entre phase solide et phase aqueuse par filtration à travers une membrane de porosité 0,2µm.....**54**

<b>Figure 2.6 :</b> Concentration en fer dissous mesuré en fonction du contact pour la vermiculite, l'hématite et de la goethite à pH 2 et 4,7 d'après les travaux de Sofitikis (2004). La ligne verte indique la concentration minimale nécessaire pour la mesure de Fe(II)dissous.....	<b>55</b>
<b>Figure 2.7 :</b> Schématisation du protocole expérimental utilisé pour la mesure de solubilité cinétique du fer à partir d'échantillons d'aérosols récoltés sur des filtres en polycarbonate bagués de porosité 0,4µm.....	<b>57</b>
<b>Figure 2.8 :</b> Teneurs relatives en CaO et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> des poussières en suspension dans l'atmosphère sahélienne (Banizoumbou, Niger) (érosion locale non prise en compte) durant deux cycles saisonniers (source : Rajot & Valentin, 2001).....	<b>65</b>
<b>Figure 2.9 :</b> Situation géographique de deux des sites de mesure (M'Bour et Banizoumbou) mis en place dans le cadre de la campagne AMMA en 2006.....	<b>67</b>
<b>Figure 2.10 :</b> Système de prélèvement utilisé à la station de Banizoumbou au Niger pour les campagnes de mesures intensives d'AMMA. (a) Préleveur Isocinétique de Particules (PIP) (b) vue intérieure du PIP avec une division en 7 voies d'échantillonnages (c) instruments connectés au PIP.....	<b>69</b>
<b>Figure 2.11 :</b> Implantation (a et b) et configuration finale du site de mesure d'aérosols à Banizoumbou en SOP0.....	<b>70</b>
<b>Figure 2.12 :</b> Le Belgique, bâtiment dans lequel a été aménagé le laboratoire de terrain. (a) vue du bâtiment depuis le site de mesure (b) et (c) vue intérieure de la pièce aménagée en laboratoire (d) et (e) hotte à flux laminaire.....	<b>71</b>
<b>Figure 2.13 :</b> (a) Installation des PIP sur le site de M'Bour et (b) détail des voies de prélèvements des filtres d'aérosols.....	<b>72</b>
<b>Figure 2.14 :</b> Systèmes de prélèvement de pluies utilisés pendant la campagne AMMA à Banizoumbou. (a) et (b) : préleveur séquentiel automatisé. (c) et (d) : préleveurs munis de système de filtration en ligne et d'un flacon de collecte pré-acidifié en polypropylène.....	<b>74</b>
<b>Figure 2.15 :</b> Emplacement géographique du site de mesure de Guadeloupe.....	<b>76</b>
<b>Figure 2.16 :</b> Situation géographique du site de mesure de la campagne SAMUM à Zagora (30,15°N, 5,77W).	

### **Chapitre 3 :**

**Figure 3.1 :** Composition minéralogique moyenne d'un aérosol désertiques d'Afrique du Nord schématisée à partir de données de la littérature (Glaccum et Prospero, 1980 ; Johnson 1976 ; Delany

et al., 1967 ; Avila et al., 1997 ; Chester & Johnson 1971 ; Chester et al., 1972 ; Falkovich et al., 2001).....	80
<b>Figure 3.2</b> : Structure cristalline de la goethite et de l'hématite.....	85
<b>Figure 3.3</b> : Structure cristalline de l'illite.....	86
<b>Figure 3.4</b> : Structure cristalline de la vermiculite.....	86
<b>Figure 3.5</b> : Structure cristalline de la kaolinite.....	86
<b>Figure 3.6</b> : Structure cristalline de la montmorillonite.....	86
<b>Figure 3.7</b> : Solubilité du fer issu de minéraux purs en fonction de leur surface spécifique BET.....	90
<b>Figure 3.8</b> : Solubilité en fonction de la surface spécifique pour les (hydr-)oxydes de fer.....	91
<b>Figure 3.9</b> : Solubilité du fer pour chaque minéral en fonction de sa teneur total en fer. La courbe tendance en pointillée décrit une exponentielle d'équations $y = 0,06e^{(-0,04x)}$ (Journet et al., 2008).....	92
<b>Figure 3.10</b> : Courbe de solubilité du fer en fonction de sa teneur totale sur laquelle ont été distingués les différents groupes identifiés reliant solubilité du fer et situation minéralogique.....	96
<b>Figure 3.11</b> : Solubilité du fer en fonction du $\%Fe(II)_{aq}$ pour les minéraux distingués selon les groupes identifiés reliant solubilité du fer et situation minéralogique.....	97
<b>Figure 3.12</b> : Etat redox du fer dissous en fonction de son état redox en phase solide.....	100
<b>Figure 3.13</b> : Réacteur de dissolution utilisé pour les expériences réalisées sous irradiation.....	102
<b>Figure 3.14</b> : Rampe de filtration à 8 voies conçue par le laboratoire ELICO.....	103

#### **Chapitre 4 :**

<b>Figure 4.1</b> : Episodes de production d'aérosols observés en SOP1-2 à Banizoumbou. (a) système convectif isolé (b) et le passage d'une ligne de grain.....	117
<b>Figure 4.2</b> : Evolution temporelle des concentrations massiques ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ) mesurées à Banizoumbou pendant la campagne SOP1-2. Les épisodes mesurés sont annotés selon leur type. E : épisode d'érosion locale ; C : épisode de convection locale ; Lg : ligne de grain.....	117
<b>Figure 4.3</b> : Concentration massique ( $\mu g \cdot m^{-3}$ ) pendant la campagne de mesure SOP0 à Banizoumbou. Les pics correspondants à des épisodes d'aérosols sont indiqués par D pour les poussières désertiques advectées, L pour les poussières désertiques produites localement et B pour les épisodes de particules de combustion de biomasse (Source : Rajot et al., 2008).....	119
<b>Figure 4.4</b> : Rétrotrajectoires des masses d'air sur 5 jours correspondant aux épisodes D1, D10 et D11 (Source: hysplit model trajectory FNL, <a href="http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html">http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html</a> ).....	120

<b>Figure 4.5 :</b> Concentrations massiques moyennes journalières ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) à M'Bour pendant la SOP0 d'AMMA et Epaisseur Optique d'Aérosols (EOA) à 440nm et coefficient Angstrom ( $\alpha_{440-870}$ ) mesurés à M'Bour pendant la SOP0 (données EOA issues du réseau Aeronet, <a href="http://aeronet.gsfc.nasa.gov/">http://aeronet.gsfc.nasa.gov/</a> ). <b>121</b>
<b>Figure 4.6 :</b> Profils atmosphériques de l'extinction en aérosols (à 532nm) moyennés sur 24h obtenus par tirs LIDAR (J.F. Léon, communication personnelle)..... <b>122</b>
<b>Figure 4.7 :</b> Rétrotrajectoires des masses calculées sur 5 jours pour les 2, 3 et 14 février à M'Bour. (Source : hysplit model trajectory mode FNL, <a href="http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html">http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html</a> )... <b>122</b>
<b>Figure 4.8 :</b> Profil atmosphérique obtenu par Lidar. Le volume de dépolarisation nous indique la présence de particules (en rouge : couche marquée par la présence de particules terrigènes) (Source : Hesse et al., 2008)..... <b>123</b>
<b>Figure 4.9 :</b> Indice aérosol dérivé des données satellite TOMS le 22 et 24 juillet 2005 ( <a href="http://toms.gsfc.nasa.gov/">http://toms.gsfc.nasa.gov/</a> )..... <b>124</b>
<b>Figure 4.10 :</b> Evolution temporelle des paramètres météorologiques permettant de mettre en évidence les jours soumis à des apports de poussières terrigènes. (a) Epaisseur Optique d'Aérosols journalière à 440nm (source : réseau Aeronet, <a href="http://aeronet.gsfc.nasa.gov/">http://aeronet.gsfc.nasa.gov/</a> ) (b) Visibilité horizontale concentrations horaires (Source : Météo-France) (c) Concentrations massiques totales mesurées à Pointe-à-Pitre (en vert) (Source : Météo France) et en aluminium mesurées dans nos échantillons (en rouge) moyennées sur la durée de collecte de l'échantillon..... <b>125</b>
<b>Figure 4.11 :</b> Profil atmosphérique de l'humidité de l'air en $\text{g.kg}^{-1}$ à l'aéroports du Raizet de Pointe-à-Pitre (source : Météo-France)..... <b>126</b>
<b>Figure 4.12 :</b> Rétrotrajectoires des masses calculées sur 8/10 jours pour les 23, 26 et 28 juillet 2005 en Guadeloupe. (Source: hysplit model trajectory FNL, <a href="http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html">http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html</a> )..... <b>126</b>
<b>Figure 4.13 :</b> Représentation géographique des différents lieux de collecte avec identification de l'origine des aérosols..... <b>127</b>
<b>Figure 4.14 :</b> % de surface diffractées par minéral dans les échantillons..... <b>130</b>
<b>Figure 4.15 :</b> Fe/Al et Si/Al vs Ca/Al pour 16 échantillons d'aérosols sélectionnés pour l'étude..... <b>133</b>
<b>Figure 4.16 :</b> Solubilité du fer total en fonction du % de fer structural..... <b>138</b>
<b>Figure 4.17 :</b> Relation entre solubilité et $\%\text{Fe}_{\text{struct}}$ dans l'aérosol et représentation de la solubilité théorique du fer en fonction de la part de fer libre dans l'aérosol pour différente valeur de solubilité du fer structural (0,2% considérant 100% du fer issu des feldspaths ou d'illite ; 0,65% pour 100% des smectites ou de la chlorite)..... <b>139</b>

**Figure 4.18 :** Solubilité du fer ( $SFe_1$  et  $SFe_2$  en %) mesurée après 2 extractions successives à pH 4,7.....140

**Figure 4.19 :** Solubilité du fer ( $SFe$  en %) en fonction des teneurs atmosphériques totales en fer ( $\mu g.m^{-3}$ ).....143

**Figure 4.20 :** Spéciation redox du fer dissous (%Fe(II)) mesuré après la 1<sup>er</sup> extraction.....147

## **Chapitre 5 :**

**Figure 5.1 :** Diagramme temps-latitude du cycle annuel moyen des précipitations (en mm) moyennées entre 10°W et 10°E pour la période 1979-2000. La côte qui sépare le golf de Guinée, au sud et l'Afrique de l'Ouest, au nord, se situe environ à 5°N. La ligne rouge correspond à la latitude du site de Banizoumbou. (source : Redelsperger et al., 2006a).....151

**Figure 5.2 :** Evolution temporelle du taux de précipitation par évènement et des quantités de pluie cumulées (en mm) entre le 29 mai et le 18 juillet 2006 mesuré à Banizoumbou. En bleu foncé : cumul des précipitation (échelle à gauche) et en bleu clair : précipitations par évènement (échelle à droite).....152

**Figure 5.3 :** Photographie d'un système orageux local observé à Banizoumbou le 11 juillet 2006...153

**Figure 5.4 :** Caractéristiques météorologiques d'un système orageux local observé à Banizoumbou le 17 juin 2006 : pluie cumulée en mm, saltation en chocs/1000, vitesse de vent en  $m.s^{-1}$  et de direction du vent. Le phénomène de saltation a été mesuré à l'aide de saltiphone, qui est un capteur microphonique orienté au vent qui compte les impacts de grains soulevés. Les mesures intégrées sur 2 min permettent de déterminer le début, la fin ainsi que l'intensité d'un évènement d'érosion.....153

**Figure 5.5 :** Schéma conceptuel de la chimie multiphasique des régions Sahélienne proposé par Galy-Lacaux et al, 1995. Etape 1 : émissions de gaz biogénique/particules terrigènes. Etape 2 : formation d'un « coating » d'eau sur la particule terrigène. Etape 3 : processus de chimie multiphasique (gaz/particule). Etape 4 : formation des nuages.....155

**Figure 5.6 :** Evolution temporelle de la charge particulaire (mg/L) des échantillons de pluies collectées à Banizoumbou en SOP1-2.....157

**Figure 5.7 :** Photographies illustrant l'évolution temporelle de la charge particulaire dans la pluie n°10 collectée au préleveur séquentiel automatique le 17/07/06 à Banizoumbou. Evolution temporelle de gauche à droite pour (a) les échantillons non filtré et (b) la phase particulaire obtenu après filtration à  $0,2\mu m$ .....158

**Figure 5.9 :** Evolution temporelle des rapports élémentaires (en masse) Mg/Al et Ca/Al dans les échantillons de pluies de Banizoumbou (données corrigées de la perte par dissolution).....159

<b>Figure 5.10 :</b> Composition organique de la phase dissoute des pluies collectées à Banizoumbou. Les pluies n° 1 et 6 n'ont pas été analysées.....	<b>162</b>
<b>Figure 5.11 :</b> Illustration de la zone de transition entre masse d'air du Sud d'influence biogénique et masse d'air du Nord d'influence terrigène par des mesures aéroportées de coefficient de diffusion particulaire. Ces données nous renseignent sur la taille des particules : les fines particules, d'origine biogénique, ne diffusent pas de la même manière aux trois longueurs d'onde sélectionnées contrairement aux particules grossières d'origine terrigène (Source : Formenti, communication personnelle).....	<b>162</b>
<b>Figure 5.12 :</b> Solubilité du fer pour chaque échantillon de pluies collecté à Banizoumbou. En rouge : solubilité à 0,045% des sols (Velay, 2006) et aérosols (cf chap. 4) à pH 4,7 mesurés en laboratoire.....	<b>165</b>
<b>Figure 5.13 :</b> Evolution temporelle de la solubilité du fer en et de la spéciation redox du fer dissous dans les pluies collectées à Banizoumbou.....	<b>166</b>
<b>Figure 5.14 :</b> Solubilité du fer en fonction de la teneur total dans les pluies récoltées à Banizoumbou.....	<b>167</b>
<b>Figure 5.15 :</b> Solubilité du fer en fonction du rapport oxalate/ $Fe_{tot}$ pour les pluies récoltées à Banizoumbou (puce pleine : premier échantillon d'une pluie, puce vide : second ou troisième échantillons d'une pluie).....	<b>169</b>
<b>Figure 5.16 :</b> Spéciation redox du fer dissous en fonction du rapport oxalate/ $Fe_{tot}$ pour les pluies récoltées à Banizoumbou. La courbe correspond à une loi en puissance d'équation $y = 1,1x^{0,04}$ pour les échantillons de jour (puce pleine : premier échantillon d'une pluie, puce vide : second ou troisième échantillons d'une pluie).....	<b>170</b>



## INDEX DES TABLEAUX

### Chapitre 1 :

**Tableau 1.1 :** Estimation du dépôt atmosphérique de fer dissous dans les principaux bassins océaniques en  $10^{12}$  g.an<sup>-1</sup> (Gao et al., 2003). <sup>a</sup> estimation du dépôt total, <sup>b</sup> estimation basé sur une contribution du dépôt humide de l'ordre de 40 à 60% du dépôt total où 10-50% du fer est sous forme dissoute, <sup>c</sup> 1-6% du fer déposé par voie sèche se dissout dans l'océan.....**19**

**Tableau 1.2 :** Résumé de l'ensemble de travaux menés sur la dissolution du fer en laboratoire. (SFe : solubilité du fer, DFe : fer total dissout, DFe(II) : Fe(II) dissout, TFe : fer total « particulaire + dissout »).....**24**

**Tableau 1.3 :** composition minéralogique d'aérosols désertiques collectés en Atlantique et en Pacifique. ( - ) < 10% ; (+) entre 10 et 30% ; (++) entre 30 et 50% ; (+++) >50%. (1) Falkovitch et al., 2001 (2) Avila et al., 1997 (3) Galccum et Prospero, 1980 (4) Delany et al., 1967 (5) Leinen et al., 1994. Ill = illite ; Ka = kaolinite ; Ch = Chlorite ; Sm = smectite ; Fd/Pl = feldspath ou/et Plagioclase ; Gy = gypse ; Qz = quartz ; Do = Dolomite ; Ca = calcite.....**40**

**Tableau 1.4 :** Evolution de la composition minéralogique de poussières désertiques collectées dans un même panache à différentes distances de la zone d'émission (Glaccum et Prospero, 1980).....**42**

### Chapitre 2 :

**Tableau 2.1 :** Effet du Fe(III) sur la rétention du Fe(II). Les mentions ajouté et mesuré donnent respectivement les concentrations en fer (en µg/L) mesurées avant et après passage sur la résine.....**50**

**Tableau 2.2 :** Conditions opératoires choisies pour les expériences de dissolution des minéraux purs.....**56**

**Tableau 2.3 :** Conditions opératoires choisies pour les expériences de dissolution des aérosols.....**58**

**Tableau 2.4 :** Conditionnement et quantité de filtrat nécessaire pour les différentes analyses.....**58**

**Tableau 2.5 :** résultats des expériences de reproductibilité (SFe(%)) : solubilité (\* erreur égale à 3\*écart type  $\sigma$ ).....**62**

**Tableau 2.6 :** Type de mesure sur les différentes voies d'échantillonnage des PIP.....**72**

**Tableau 2.7 :** Conditionnement des pluies récoltées à Banizoumbou en vue des différents types d'analyses prévues.....**74**

### Chapitre 3 :

<b>Tableau 3.1 :</b> Liste des minéraux choisis pour l'étude, classés par catégorie minéralogique. (* WNSE : Ward's Natural Sciences Establishment, Rochester, New-York. ; IRD : Institut pour la Recherche et le Développement de Bondy, GMJ : Galerie des minéraux de Jussieu).....	<b>81</b>
<b>Tableau 3.2 :</b> Surface spécifique des minéraux mesurées par la méthode BET. <sup>1</sup> Kutsuna, 2003; <sup>2</sup> Sawhney & Gent, 1990 ; <sup>3</sup> Jerez et al., 2006 ; <sup>4</sup> Handbook for Clay Minerals ; <sup>5</sup> Sutheimer et al, 1999.....	<b>82</b>
<b>Tableau 3.3 :</b> Formule chimique générale et composition chimique élémentaire (% massique) des minéraux. * données issues de Mermut et Cano (2001).....	<b>84</b>
<b>Tableau 3.4 :</b> Compositions chimiques élémentaires en % de masse de l'illite 1 (API35 de Fithian)..	<b>84</b>
<b>Tableau 3.5 :</b> Récapitulatif des quelques caractéristiques minéralogiques, physiques et chimiques des minéraux choisis dans ce travail pour l'étude de la dissolution du fer. ( <sup>1</sup> Kutsuna, 2003 ; <sup>2</sup> Balan et al., 2000).....	<b>88</b>
<b>Tableau 3.6 :</b> Solubilité (S <sub>Fe</sub> ) et spéciation redox du fer dissous (% de fer dissous à l'état réduit soit %Fe(II) <sub>aq</sub> ) à pH 2 pour un temps de contact de 60min. (condition opératoire : pH 2 (HNO <sub>3</sub> ), charge particulaire 40mg/l, porosité filtre 0,2µm).....	<b>89</b>
<b>Tableau 3.7 :</b> Teneur moyenne en fer (%) des minéraux regroupés selon la situation minéralogique du fer.....	<b>92</b>
<b>Tableau 3.8 :</b> Comparaison de la solubilité du fer avec les autres éléments qui composent les minéraux (sur fond vert : rapports de solubilité les plus proches de 1).....	<b>94</b>
<b>Tableau 3.9 :</b> Conditions expérimentales des 3 séries d'expériences visant à étudier la cinétique de dissolution du fer ainsi que l'évolution de la spéciation redox.....	<b>104</b>
<b>Tableau 3.10 :</b> Résultats obtenus pour les expériences effectuées au LISA et à ELICO sur la solubilité et la spéciation redox du fer de l'hématite 2.....	<b>104</b>
<b>Tableau 3.11 :</b> Caractéristiques minéralogiques et chimiques des fractions <20µm des sols du Niger et de Chine. <sup>1</sup> obtenue par DRX ; Le nombre de (+) correspond aux intensités relative des pics évaluées par comparaisons de leurs surfaces (Lafon, 2004) <sup>2</sup> obtenue par SFX par la technique des perles (Velay, 2006) <sup>3</sup> obtenue par la méthode du CBD de Lafon et al., 2004.....	<b>110</b>
<b>Tableau 3.12 :</b> Solubilité et spéciation redox du fer dissous pour des échantillons de sols désertiques (fraction <20µm). (Ces travaux : pH 2 HNO <sub>3</sub> , charge particulaire 40mg/L, porosité du filtre 0,2µm. Velay, 2006 : pH 4,7 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , charge particulaire à 20mg/L, porosité du filtre 0,4µm).....	<b>110</b>
<b>Tableau 3.13 :</b> Paramétrisation de la solubilité et de la spéciation redox du fer dissous, à pH 2, à partir de la quantification en fer libre et en fer structural (sans unité : valeur en % massique par rapport à la	

masse totale de l'aérosol). <sup>1</sup> calculé d'après la solubilité moyenne et le %Fe(II) moyen, égale respectivement à 0,006% et 44% pour les (hydr-)oxydes de fer et 1,2% et 68% pour les illites.....**112**

**Tableau 3.14 :** Evaluation de la contribution de chaque minéral aux quantités de fer dissous. Ces calculs ont été réalisés à partir de la composition moyenne d'un aérosol désertique d'origine saharienne (données de Glaccum & Prospero (1980) ; Johnson (1976) et Avila et al. (1997) et des résultats sur la solubilité des minéraux obtenus dans ces travaux (pH 2, temps de contact 60min ; charge particulaire 40mg/L).....**113**

#### **Chapitre 4 :**

**Tableau 4.1 :** Composition chimique et minéralogique des échantillons d'aérosols désertiques sélectionnés pour les expériences de dissolution. Sm : smectite (montmorillonite), Ill : illite, Ka : kaolinite, Pla : plagioclase, Fd : feldspath, Qz : quartz, Cal ; calcite, Dol : dolomite, Gy : gypse, Chl : chlorite. \*analyses minéralogiques issues de K. Kandler, communication personnelle.....**129**

**Tableau 4.2 :** Résumé des résultats des mesures concernant le fer pour les expériences de dissolution. TFe : fer total, DFe : fer dissous, SFe : solubilité, Fe(II) : % de fer dissous sous la forme de Fe(II), (incertitude de  $\pm 5\%$  sur les mesures de %Fe(II)).....**135**

**Tableau 4.3 :** Paramètres mesurés en phase dissoute après la première extraction. pH et concentrations en Ca, Na, sulfate, nitrate et oxalate exprimé par  $\mu\text{mol.L}^{-1}$  .....**137**

#### **Chapitre 5 :**

**Tableau 5.1 :** Caractéristiques des événements de pluies récoltés à Banizoumbou en 2006. L'origine de l'évènement, observé par satellites, donne la région de formation du système. \*Les systèmes intermédiaires sont des systèmes qui présentent des caractéristiques convectives et stratiformes.....**152**

**Tableau 5.2 :** Données caractérisant le séquençage de la collecte des pluies à Banizoumbou. FX : analyse élémentaire phase particulaire; FER : spéciation redox du fer dissous ; ICP : analyse élémentaire de la phase dissoute ; CI analyse anionique.....**156**

**Tableau 5.3 :** Composition chimique moyenne (pondérée au volume de pluie) des pluies récoltées dans la région de Niamey au Niger en  $\mu\text{g/L}^{-1}$ . Les données relatives à ces travaux sont moyennées sur l'ensemble des échantillons collectés. Les données de la littérature sont des moyennes pondérées par rapport à la hauteur des précipitations.....**160**

**Tableau 5.4 :** Coefficient de corrélation ( $R^2$ ) des relation linéaire entre les teneurs des différents éléments dans les pluies.....**161**

**Tableau 5.5 :** Données statistiques des concentration en fer total ( $\text{Fe}_{\text{tot}}$ ), fer particulaires ( $\text{Fe}_{\text{part}}$ ), fer dissous (DFe), fer II dissous ( $\text{Fe(II)}$ ) et de la solubilité (SFe) et de la spéciation redox du fer dissous (%Fe(II)) dans les pluies récoltées à Banizoumbou. (\*MPV : moyenne pondérée au volume).....**164**

**Tableau 5.6 :** Variabilité diurne/nocturne des concentrations en fer, de sa solubilité et de sa spéciation redox en phase dissoute dans les pluies collectées à Banizoumbou.....**168**

## ANNEXES

<b>ANNEXE 1</b> : Spéciation redox du fer en phase aqueuse atmosphérique.....	<b>208</b>
<b>ANNEXE 2</b> : In situ speciation of trace Fe(II) and Fe(III) in atmospheric waters by the FZ method coupled to GFAAS analysis.....	<b>214</b>
<b>ANNEXE 3</b> : Protocole de lavage du matériel.....	<b>226</b>
<b>ANNEXE 4</b> : Méthode analytiques.....	<b>228</b>
<b>ANNEXE 5</b> : Méthode CBD.....	<b>233</b>
<b>ANNEXE 6</b> : Traitement des filtres pour les analyses SFX.....	<b>235</b>
<b>ANNEXE 7</b> : Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility	
<b>ANNEXE 8</b> : Données concernant les échantillons d'aérosols collectés dans la zone Atlantique Tropical et Afrique de l'Ouest en 2005-2006.....	<b>242</b>
<b>ANNEXE 9</b> : Résultats des analyses chimiques des échantillons de pluies collectés à Banizoumbou en juin et juillet 2006.....	<b>254</b>

## **ANNEXE 1 : Spéciation redox du fer en phase aqueuse atmosphérique**

Comme dans n'importe quel milieu oxydant, dans la phase aqueuse atmosphérique, le fer dissous est thermodynamiquement stable sous sa forme oxydée Fe(III) et pourtant, on mesure des quantités significatives de Fe(II) (Zhuang et al., 1992).

En réalité, la matrice formant la phase aqueuse atmosphérique est complexe ; la goutte de pluie n'est pas formée par de l'eau pure et sa composition chimique dépend essentiellement de l'environnement dans lequel elle a été formée. La goutte d'eau en suspension dans l'air est en fait le siège de nombreuses réactions.

Sa composition initiale est principalement déterminée par la nature du noyau de condensation (CCN) ayant servi à sa formation, mais sa composition est aussi influencée par la composition gazeuse de l'atmosphère. De plus, la goutte d'eau est soumise le jour à de fortes irradiations. La nature complexe de la goutte d'eau et de son environnement va influencer de manière significative la spéciation chimique du fer dissous.

De plus, le temps de vie d'une goutte d'eau nuageuse relativement court ne permet généralement pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique (Warneck, 1988). C'est donc d'un point de vue cinétique qu'il faut étudier la spéciation chimique du fer dans la phase aqueuse atmosphérique.

### **Les métaux de transition**

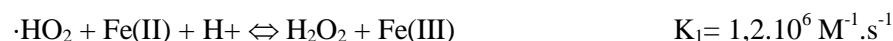
La chimie du fer en phase aqueuse peut être influencée par la présence d'autres métaux de transition. Le cuivre et le manganèse semblent jouer un rôle sur le cycle redox du fer. Le manganèse contribue à la production de Fe(III) par réaction d'oxydoréduction entre Fe(II) et Mn(III) (Dielber et Sutin, 1964). Le cuivre quant à lui contribue à produire du fer ferreux par réaction entre  $\text{Cu}^+$  et  $\text{FeOH}_2^+$  (Sedlak et Hoigné, 1993).

### **La photochimie et les oxydants**

Les radiations solaires jouent un rôle important dans la chimie atmosphérique. Les courtes longueurs d'ondes absorbées dans l'atmosphère provoquent la photodissociation de certaines molécules pour former des espèces radicalaires très réactives. Le peroxyde d'hydrogène, par exemple, est le principal composé capable de former des radicaux ; il forme par photodissociation des radicaux hydroxyles qui eux-mêmes peuvent former des radicaux superoxydes et hydroperoxydes.

**Les radicaux hydroxyles** sont des oxydants puissants formés rapidement en quantité importante lorsque la goutte d'eau est exposée à l'irradiation solaire. Mais il est difficile d'estimer l'importance de l'oxydation du Fe(II) par ces radicaux par le calcul car ses concentrations dans la phase aqueuse sont extrêmement variables. Toutefois, des études expérimentales menées sur la question suggèrent que les radicaux hydroxyles ne sont pas d'une importance significative dans le cycle redox du fer (Kieber et al., 2005) à cause des réactions compétitives entre le peroxyde d'hydrogène et les autres composés présents dans la pluie comme par exemple les réactions avec les composés organiques dissous.

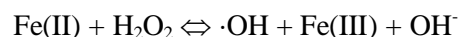
**Les radicaux superoxydes ( $\cdot\text{O}_2^-$ ) et hydroxyles ( $\cdot\text{HO}_2^-$ )**, produits sous l'effet de l'irradiation, forment un couple acido-basique et devraient être présents à des concentrations voisines car le  $\text{pK}_\text{A}$  des radicaux hydroperoxydes de 4,8 est proche des valeurs de pH rencontrées dans les eaux atmosphériques. Ces radicaux agissent comme oxydants et réducteurs selon les réactions suivantes (Faust, 1994):



Mais bien que les concentrations en cuivre soient plus faibles, la plupart de ces radicaux réagissent plutôt avec le cuivre qu'avec le fer car les constantes des taux de réaction, entre ces radicaux et le cuivre, sont supérieures à celles avec le fer (Faust, 1994).

Certaines études suggèrent que la principale voie d'oxydation du fer dans la pluie est l'oxydation par le **peroxyde d'hydrogène** (Erel, 1993 ; Siefert et al., 1998 ; Kieber et al, 2005)  $\text{H}_2\text{O}_2$  est suffisant soluble dans l'eau pour maintenir des concentrations de l'ordre de  $10^{-7}$  à  $10^{-5}$  M dans la phase aqueuse atmosphérique (Gunz et Hoffmann, 1990).

Les deux principaux mécanismes d'oxydation du Fe(II) par  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans l'atmosphère sont décrits selon les réactions suivantes (Siefert et al., 1998 ; King, 2000) :



Kieber et al, 2005 ont étudié l'oxydation du Fe(II) dans les pluies par le peroxyde d'hydrogène et montrent que la constante de vitesse de l'oxydation du Fe(II) dans la pluie,

dans une gamme de pH comprise entre 4 et 5,6, est comprise entre 5 et 54  $\text{M}^{-1}.\text{s}^{-1}$  et qu'elle est toujours inférieure aux constantes de vitesse observées dans l'eau acidifiée à  $\text{pH}=4,5$  (pH typique de l'eau de pluie). Ces résultats semblent indiquer que la formation de complexes entre le Fe(II) et des ligands organiques dans les pluies stabilisent une partie du Fe(II) contre l'oxydation.

### **La réduction photochimique du Fe(III)**

La variabilité diurne de la spéciation chimique du fer dans la phase aqueuse atmosphérique, ratio Fe(II)/Fe(III) élevé le jour et plus faible la nuit (Willey, 2000 ; Kieber 2001), a mis en évidence l'importance de la photoréduction du Fe(III). Cette variabilité a aussi été observée sur l'échelle des saisons avec un rapport plus élevé en été qu'en hiver (Kieber, 2003a et 2003b).

Ces mécanismes de photoproduction du Fe(II) ne sont pas encore très bien connus, mais on suggère désormais que la présence de précurseurs tels que les complexes oxalo-ferriques ou hydroxy-ferriques ou même d'autres complexes non identifiés jouent, pour le moment un rôle significatif dans la production photochimique de Fe(II) (Faust, 1994 ; Kieber, 2003a).

### **Les ligands atmosphériques**

Comme nous l'avons vu précédemment, la formation de complexes entre le fer et des ligands inorganiques ou organiques est un phénomène à prendre en compte dans la chimie de fer atmosphérique. On trouve dans la pluie une multitude de composés potentiellement complexants, parmi les ligands inorganiques et organiques, les plus abondants sont respectivement  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{HCOO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_2\text{COO}^-$ .

L'oxalate ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) présent à des concentrations proches de celle du fer est son principal ligand dans la pluie, le complexe oxalo-ferrique étant plus stable que le complexe oxalo-ferreux. La réduction du complexe Fe(III)-oxalate par photolyse est une source importante de Fe(II) dans la pluie. De plus, la présence de complexe stable Fe(III)-oxalate réduit la réactivité du fer avec les radicaux libres (Sedlak et Hoigné, 1993).

Des études récentes menées par Kieber et al. (2005) mettent en évidence le rôle des complexants organiques sur le cycle redox du fer. En effet, la formation de complexes organo-ferreux stables protège le Fe(II) d'une oxydation rapide mais pour le moment la nature chimique exacte de ces ligands reste encore inconnue. La complexation du fer par des HULIS (HUmic LIke Substances) est suspectée. Les HULIS représentent une classe de ligands organiques issue de la dissolution des aérosols. Le terme HULIS est dû à une certaine



ressemblance avec les espèces humiques terrestres ou aquatiques. Ces acides sont des substances organiques complexes hydrosolubles que l'on retrouve dans les eaux naturelles et sont généralement issues de la décomposition de la matière organique. La plupart des études effectuées sur la fraction soluble des HULIS montrent que cette fraction inclut majoritairement les acides fulviques (Graber et Rudich, 2006).

### **Bilan sur le cycle redox du fer**

Nous avons vu que bien que le Fe(III) soit la forme thermodynamiquement stable dans un milieu oxygéné, la chimie complexe et le temps de vie relativement court de la goutte d'eau nuageuse ne permettent pas d'atteindre cet équilibre thermodynamique. Le jour, lorsque la goutte d'eau est soumise aux rayons du soleil, le Fe(III) va être réduit en Fe(II) sous l'action de l'irradiation. Il semble que la formation de complexes ferriques favoriserait la photoréduction de Fe(II) notamment avec les ligands oxalates. La nuit, lorsque l'atmosphère n'est plus soumise à l'irradiation solaire, le Fe(II) va s'oxyder. La principale voie d'oxydation du fer se fait par réaction avec le peroxyde d'hydrogène. Toutefois, les mesures de terrain montrent que les concentrations de Fe(II) ne sont pas nulles la nuit et de récentes études suggèrent que ce sont les ligands organiques du fer qui le stabilise contre l'oxydation.

- Dielber, H., and N. Sutin (1964), The Kinetics of Some Oxidation-Reduction Reactions Involving Manganese(II), *J. Phys. Chem.*, 68, 174-180.
- Erel, Y., S.O. Pehkonen, and M.R. Hoffmann (1993), Redox Chemistry of Iron in Fog and Stratus Clouds, *J. Geophys. Res.*, 98, 18,423-18,434.
- Faust, B. In aquatic and surface photochemistry, Lewis Publishers/CRC Press, 1994, p.3-9.
- Graber, E.R., and Y. Rudich (2006), Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3, 729-753.
- Gunz, D.W., and M.R. Hoffmann (1990), Atmospheric chemistry of peroxides: A review, *Atmos. Environ.*, 24 A, 1601-1633.
- Kieber, R.J., B. Peake, J.D. Willey, and Jacobs (2001), Iron speciation and hydrogen peroxide concentrations in New Zealand rainwater, *Atmos. Environ.* 35, 34, 6041-6048.
- Kieber, R., D.R. Hardison, R.F. Whitehead, and J.D. Willey (2003a), Photochemical Production of Fe(II) in Rainwater, *Environ. Sci. Technol.*, 37, 4610-4616.
- Kieber, R.J., J.D. Willey, and G.B. Avery Jr. (2003b), Temporal variability of rainwater iron speciation at the Bermuda Atlantic Time Series Station, *J. Geophys. Res.*, 108, C8, 3277, doi:10.1029/2001JC001031.
- Kieber, R.J., S.A. Skrabal, B.J. Smith, and J.D. Willey (2005), Organic Complexation of Fe(II) and Its Impact on the Redox Cycling of Iron in Rain, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6, 1576-1583.

- King, D.W., and R. Farlow (2000), Role of carbonate speciation on the oxidation of Fe(II) by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Mar. Chem.*, 70, 1-3, 201-209.
- Sedlak, D.L., and J. Hoigné (1993), The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmos. Environ.*, 27A, 2173-2185.
- Siefert, R., A.M. Johansen, M.R. Hoffmann, and S.O. Pehkonen (1998), Measurements of trace metal (Fe, Cu, Mn, Cr) oxidation states in fog and stratus clouds, *J. Air Waste Manage Assoc.*, 48, 2, 128-143.
- Warneck, P., *Chemistry of the natural atmosphere*, Academic Press, 1988.
- Willey, J.D., R.J. Kieber, K.H. Williams, J.S. Crozier, S.A. Skrabal, and J. Brooks Avery, G. (2000), Temporal Variability of Iron Speciation in Coastal Rainwater, *Journal of Atmos. Chem.*, 37, 2, 185-205.
- Zhuang, G., Z. Yi, R.A. Duce, and P.R. Brown (1992), Link between iron and sulphur cycles suggested by detection of Fe(II) in remote marine aerosols., *Nature*, 355, 537-539.

**ANNEXE 2: In situ speciation of trace Fe(II) and Fe(III) in atmospheric waters by the FZ method coupled to GFAAS analysis.**

Emilie Journet, Karine V. Desboeufs, Alexandra Sofikitis, Gilles Varrault et Jean-Louis Colin.

Article soumis le 21 septembre 2006

Accepté le 31 janvier 2007 pour publication

à l'*International Journal of Environmental and Analytical Chemistry*

## ***In situ* speciation of trace Fe(II) and Fe(III) in atmospheric waters by the FZ method coupled to GFAAS analysis**

EMILIE JOURNET\*<sup>†</sup>, KARINE V. DESBOEUF<sup>‡</sup>,  
ALEXANDRA SOFIKITIS<sup>‡</sup>, GILLES VARRAULT<sup>‡</sup> and  
JEAN-LOUIS COLIN<sup>†</sup>

<sup>†</sup>Faculté des sciences, LISA, 61, av. Général de Gaulle,  
94010 Créteil cedex, France

<sup>‡</sup>Faculté des sciences, CEREVE, 61, av. Général de Gaulle,  
94010 Créteil cedex, France

(Received 21 September 2006; in final form 21 February 2007)

A quasi-on-line method of measurement of the oxidation states of iron coupled with a GFAAS analysis is reported for the trace conditions found in atmospheric waters. This technique is based on the formation of a specific complex  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  between Fe(II) and ferrozine (FZ).  $\text{tC}_{18}$  solid-phase extraction cartridges (Sep-Pak) are used to separate the  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  and Fe(III) so as to limit the risk of redox evolution of the sample. The adaptation to dilute aqueous media, via acidification at  $\text{pH}=2$  of rainwater sample, and atmospheric interferences are discussed, and the Fe(II) recovery in rainwaters is determined. This method coupled with a quasi-on-line sampling protocol has been tested on rains collected in Guadeloupe Island (Caribbean Sea,  $16^\circ\text{N}$ ,  $61^\circ\text{W}$ ) during a field campaign in May 2005. Our results show that the proposed method can satisfactorily be applied to the determination of Fe(II) and Fe(III) in atmospheric waters under *in situ* conditions.

**Keywords:** Iron oxidation state; Ferrozine method; Rainwater sampling; Atomic absorption spectrometry

### **1. Introduction**

Extensive field measurements provide strong evidence that iron is the most abundant trace metal in atmospheric waters [1–4], where it occurs in particulate and dissolved forms, including both free and complexed ferrous and ferric iron species (denoted Fe(II) and Fe(III), respectively) [5, 6]. The concentration of dissolved iron species ranges from  $10^{-8}$  to  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , i.e. in the order of magnitude of hundreds of ppt to ppm [6, 7]. Dissolved iron participates in a variety of reactions including oxidation of S(IV) and organic compounds (e.g. formaldehyde, oxalic and pyruvic acids) by Fe(III) via direct electron transfer, and the catalytic autoxidation of S(IV) [8–11]. The oxidizing capacity of the troposphere is influenced by the reactivity and the redox speciation of Fe via its

\*Corresponding author. Fax: +33-1-45-17-15-64. Email: [journet@lisa.univ-paris12.fr](mailto:journet@lisa.univ-paris12.fr)

control on free radical production in clouds [12]. In addition to its role in the aqueous chemistry within the troposphere, Fe is also very important to the biogeochemistry of seawater. Indeed, phytoplankton growth and nitrogen fixation in the ocean are strongly influenced by Fe availability. Rain is a major source of iron to much of the open ocean [13]. The bioavailability of Fe is critically dependent on its redox speciation, since Fe(II) is more soluble than Fe(III) [6, 14, 15].

Measurements of iron oxidation states in cloud and fog water demonstrate that the ratio Fe(II) to total dissolved Fe can vary considerably between cloud or fog events (0.02–100%) with typical values superior to 50% [1, 4, 6, 16, 17]. The distribution of dissolved iron between the two oxidation states is a complex function of sunlight intensity, concentrations of oxidants (e.g.  $\text{HO}_2$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$ ), reductants (e.g. Cu(I), S(IV)), and complexing agents (e.g. organic ligands). The existence of iron species in an aqueous solution is also a pronounced function of the pH [18]. Due to the combination of low concentrations and possible post-sampling evolution of oxidation states induced by the extreme reactivity of iron, direct measurement of Fe(II) in atmospheric waters, and generally in natural waters, is complicated. Thus, for studies into the redox speciation of Fe in natural waters, analytical techniques that minimize perturbations to the natural system are desired. Thereby, Das *et al.* [19] note that the determination of iron oxidation states in aqueous natural samples is conventionally achieved by the complexation with a specific chelating agent followed by spectrometric measurement [20–22].

Among the different chelating agents, PDTs, 3-(2-pyridyl)-5,6,-bis(4-phenylsulfonic acid)-1,2,4-triazine, commonly known as Ferrozine (FZ), has found wide use for the analysis of iron in natural waters since its introduction by Stookey [23]. FZ reacts with divalent Fe to form a stable magenta complex species  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  with a maximum absorbance at 562 nm. Thus, Fe(II) is determined spectrometrically by adding FZ to the aqueous samples. At present, the ferrozine method coupled with long-pathlength liquid-waveguide-capillary-cell spectrometry is very sensitive and is usually used for iron speciation in atmospheric waters [24]. Nevertheless, this method implies the addition of FZ in the collected rainwater without separation of the redox forms of Fe, and hence a change in redox in Fe oxidation states is possible before or after FZ adding.

In order to limit the risk of evolution of iron speciation after sampling, it is important to separate both oxidation states of iron as soon as possible. To this purpose, the protocol using a pre-concentrated Fe(II) with Ferrozine adsorbed to tC18 Sep-Pak cartridges [25–27] seems to be the best suited. Samples were passed through the Sep-Pak with Fe(II) being retained as the coloured  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  complex; Fe(III) was recuperated in the outflow of the cartridge; the complex was then eluted with methanol; and then the absorbance was measured by spectrophotometry. This method has usually been used for Fe(II) determination in seawater after *in situ* preconcentration [28]. This method is largely confirmed for studies of redox speciation of iron in seawater and freshwater, and the adaptation of this method to determine Fe(II) in atmospheric waters presents several difficulties. King *et al.* [25] emphasized that the decrease in FZ retention volume with decreasing mobile-phase ionic strength makes the method unsuitable for Fe(II) determination in dilute aqueous sample. They also demonstrated that the lower the ionic strength of the sample, the more the Fe(II) recovery will be reduced. The pH also plays an important role on the  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  formation and hence on Fe(II) recovery. Thus, Gibbs [29] showed that a pH range of 3–6 could be relied on for a complete complexation, whereas the typical pH range for the atmospheric waters is 1–5.



King *et al.* [25] used a UV spectrometer to measure the  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  in methanol. However, FZ, which is in excess, has a significant absorbance at the wavelength that is used for determination of complex, and hence can cause errors for samples with very low Fe(II) concentrations. In addition, it has been found that the FZ reagent usually contains trace amounts of impurities, which increase reagent blank absorbance [30]. A further adaptation of this method was made by Yi *et al.* [31], by analysing the eluted methanol using liquid chromatography (LC), which allowed the separation of the absorbance due to uncomplexed Ferrozine and impurities from the  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  complex. This method increases the sensitivity of the analysis by removing interference that absorbs at similar wavelengths to the  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  complex. The authors stated a detection limit of  $0.1 \text{ nmol L}^{-1}$  for water. However, the LC using requires a step to evaporate methanol before analysis, which extends the protocol time.

This FZ method is well adapted to measure the Fe(II) content of wet aerosols or atmospheric waters due to its high sensitivity, high selectivity, and operational lightness in comparison with the other available techniques used for Fe(III) determination in atmospheric waters [5, 11, 16, 17, 21]. Compared with other highly sensitive methods using FZ, this quasi-on-line separation does not allow any change in iron redox state and enables the measurement of both Fe(II) and Fe(III). This is the reason why several studies have been carried out using the FZ method [6, 32–35] and particularly with the use of a pre-concentration step [4, 7, 31]. A graphite furnace atomic absorption spectrometer (GFAAS) is mostly used for trace-metal analysis in atmospheric samples due to its high sensitivity and lower limits of detection. Sofikitis *et al.* [36] have performed a method for iron analysis in the water–methanol matrix by GFAAS, which enables optimization of sensitivity and the sample time for the Fe(II) analysis. Based on both principles, this article describes the performance of on-line pre-concentration and the FZ method coupled with GFAAS for the determination of Fe(II) and Fe(III) in atmospheric waters.

## 2. Experimental

### 2.1 Iron redox speciation method

Fe(II) and Fe(III) were measured in filtered samples in duplicate using an adapted ferrozine spectrophotometry with a separation step on a Sep-Pack column. Ferrozine (FZ) is a complexing agent of Fe(II) which forms a magenta complex  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$ . FZ loaded on a cartridge (Sep-Pak tC18) retained Fe(II) when a sample was passed through it, whereas Fe(III) was directly recovered at the outflow of the column.  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  was eluted by methanol, and acidified MilliQ water was added with a methanol: water ratio of 20: 80. Then, the Fe(II) concentration was obtained by measuring the Fe absorbance in the water–methanol Sep-Pak effluent by GFAAS. Fe(III) concentration corresponds to Fe measurement by GFAAS in the outflow sample of the Sep-Pak. To check the viability of the speciation measurement, total dissolved Fe was also measured in the initial sample with GFAAS. The analyses were performed according to the optimized protocol of Sofikitis *et al.* [36] for the water matrix and for water–methanol matrix. The Fe detection limits of GFAAS were  $1.2 \text{ nmol L}^{-1}$  in water matrix and  $3.6 \text{ nmol L}^{-1}$  in the water–methanol matrix, i.e. for Fe(III) and Fe(II) determination, respectively.

## 2.2 Instrumentation

An ATI-Unicam 929 GFAAS was used to analyse iron concentration. This GFAAS, especially designed for trace-metal analysis was installed in a clean laboratory and was equipped with Extended Life Cuvette (ELC) graphite tubes. The iron hollow-cathode lamp was operated at 20 mA with a slit corresponding to a spectral bandwidth of 0.2 nm and the 248.3-nm line monitored. The deuterium background correction was applied systematically.

## 2.3 Reagents and cartridge

All working solutions were stored in acid-cleaned PTFE bottles [37] at 4°C and were prepared in the ultra-clean laboratory (class <1000) or under ultra-clean laminar flow benches (class <10) with purified Milli-Q water. Sep-Pak cartridges packed with tC<sub>18</sub> sorbents were obtained from Waters. These cartridges are silica-based bonded phases (trifunctional silicane bonding -Si(C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>)<sub>3</sub>). FZ solution ( $6 \times 10^{-3}$  M) was prepared from 0.62 g of commercially available purified FZ from Sigma dissolved in acidified Milli-Q (pH 2 by HNO<sub>3</sub> Normaton<sup>TM</sup>). Methanol was ultra-pure solvent from J. T. Baker. Hydroxylamine (1 g L<sup>-1</sup>) was prepared by dissolution of H<sub>3</sub>NO, HCl (Fluka) in acidified Milli-Q. Fe(II) stock solution (1.8 μmol L<sup>-1</sup>) was prepared by dissolving a  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> Fe(II) solution (0.392 g of (FeSO<sub>4</sub>, NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) Normapur Prolabo<sup>TM</sup> dissolved in 1 L of MilliQ water which was acidified by 10 mL of 10 mol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The stock solution was diluted with MilliQ to freshly prepare the working solutions at the desired concentrations for experiments. Fe(III) working solutions were also prepared by dilution of a 18 μmol L<sup>-1</sup> Fe(III) stock solution from FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O.

## 2.4 Loading and elution conditions

Before first use, the Sep-Pak was washed by passing 10 mL of methanol, 10 mL of Milli-Q water, and 30 mL of pH 2 acidified Milli-Q water. Then, 10 mL of  $6 \times 10^{-3}$  M FZ solution was used to fix the Fe(II) impurity in the packing material, and 30 mL of a reducing agent, hydroxylamine, was added to reduce Fe(III) impurity. This procedure was performed three times over a 3-day period to reach a satisfactory decontamination level. Finally, the cartridge was eluted with 10 mL of methanol and then rinsed with 10 mL of Milli-Q water. The non-polar stationary phase of the column was then loaded by passing 15 mL of ferrozine  $6 \times 10^{-3}$  M. The cartridge was finally rinsed with 40 mL of acidified Milli-Q water to remove FZ in excess. In order to estimate the amount of FZ retained on the cartridge, five cartridges were loaded with FZ and rinsed with acidified waters to remove any non-adsorbed FZ. The retained FZ was then eluted and measured by colorimetry after Fe(II) addition. This experiment shows that, under our conditions, 19 μmol of FZ is retained on the cartridge.

The separation and elution scheme are shown in figure 1. Before passing through the cartridge, the samples were adjusted to pH 2 with HNO<sub>3</sub>. Then, the samples were passed through the pre-prepared Sep-Pak cartridge at a rate of 10 mL min<sup>-1</sup>. By passing solution, Fe(II) was retained on the stationary phase in the form [Fe(FZ)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup> complex, while Fe(III) was directly recovered at the outflow of the cartridge. Since the

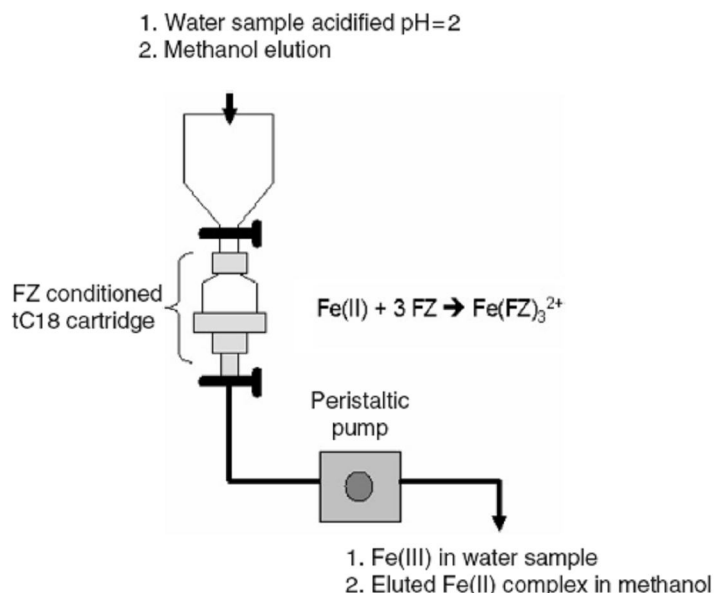


Figure 1. Steps of iron speciation method by redox separation using a Sep-Pak cartridge preloaded with Ferrozine as a specific chelating agent of Fe(II).

complexation of one Fe(II) ion requires three molecules of ferrozine, the Sep-Pak is saturated for 6  $\mu\text{mol}$  of Fe(II). This capacity was largely sufficient, even for the highest amount of iron found in the atmospheric samples.  $[\text{Fe(FZ)}_3]^{4-}$  complex was then eluted with 6 mL of methanol. This organic fraction was completed to 30 mL with acidified water so that Fe(II) was finally in a water-FZ (80%) methanol (20%) mixed matrix. The separation protocol was completed in 3 min for 30 mL of sample from the sample introduction in the cartridge; the complete separation/elution procedure was finished in 10 min.

## 2.5 Rainwaters

The rainwater samples were collected from Feucherolles, a rural area close to Paris (France). As soon as a sample was collected in acid-cleaned bottles, it was filtered through a 0.2  $\mu\text{m}$  Nuclepore acid-cleaned filter (1 h in 0.2 M HCl solution and then rinsed with MQ water) and acidified at pH 2 with nitric acid (Normaton<sup>TM</sup>). Dissolved iron is defined as the fraction inferior to 0.2  $\mu\text{m}$  which contains soluble iron (<0.03  $\mu\text{m}$ ) and colloidal iron (0.03–0.2  $\mu\text{m}$ ). The composition of rainwater has been determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) analysis according to Desboeufs *et al.*'s protocol [37]. It appeared from these analyses that the chemical composition of this rainwater is in the usual range of rainwater composition [38, 39].

The synthetic rainwater was prepared by dissolution of 5  $\text{mg L}^{-1}$  of Capo Verde loess (an analogue of Saharan aerosol), this solid/liquid ratio being typical of the rain loading charge [40]. In order to use this rainwater as a matrix to study the sample pH effect on the separation procedure, this synthetic rain was filtered after 15 min, and four aliquots were acidified with  $\text{HNO}_3$  at pH 0.5, 1, 1.5, and 2, respectively.



Table 1. Number of micromoles of FZ retained by Sep-Pak as a function of pH and ionic strength of the mobile phase.

Retained FZ	
<hr/>	
pH ( $\mu\text{mol}$ )	
1	19.0
2	19.3
3	3
4	1.8
<hr/>	
Ionic strength ( $\text{mol L}^{-1}$ )	
$10^{-1}$	17.5
$10^{-2}$	13.7
$10^{-3}$	2.2
$10^{-4}$	1.2
<hr/>	

### 3. Results and discussion

#### 3.1 Adaptation of King's protocol to atmospheric waters

King's protocol presents two problems to be adapted to atmospheric waters:

- (1) King *et al.* [25] emphasize that the retention FZ on Sep-Pak packing material decreases with decreasing ionic strength of the mobile phase, and hence conclude that the method is unsuitable for Fe(II) determination in dilute aqueous samples. In the case of rainwater, the typical ionic strength is in the range of  $0.02\text{--}3\text{ mmol L}^{-1}$  [41]. We tested the effect of ionic strength on FZ retention on Sep-Pak. A set of four FZ loaded cartridges were rinsed with NaCl solutions from  $10^{-1}$  to  $10^{-4}\text{ mol L}^{-1}$  at pH 7 to study the ionic strength effect. The results (table 1) show that for the aqueous solutions with  $I < 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ , the FZ retention clearly decreases.
- (2) Gibbs [29] emphasizes that the  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  complex is best formed in aqueous solution whose pH lies between 3 and 6 with a pH range depending on the buffer used. However, the typical pH range for the atmospheric waters is 1–5. The authors, working with the FZ method without a pre-concentration step, generally adjust the pH of their atmospheric samples around 4–6 with buffer to enable a complete complex formation [6, 30–35]. We have tested the pH effect on retention of FZ on the Sep-Pak with a set of four loaded cartridges which were rinsed with acidified solutions from pH 1 to 4 (table 1). The results show that for the aqueous solutions with  $\text{pH} > 2$ , the FZ retention clearly decreases, in part due to the decrease in ionic strength associated with pH increase. Thus, the strategy to buffer samples is not applicable with the use of  $\text{tC}_{18}$ , since we emphasized that the retention of FZ on the cartridge is also pH-dependent.

The three authors who already used the pre-concentration method for rainwater on Sep-Pak [4, 7, 31] have a different strategy to prevent these problems. In order to prevent the problem of FZ retention and Fe(II)/FZ complexation due to the low ionic strength of rain samples, Sedlak *et al.* [4] decided to add NaCl to the FZ solution and their samples prior to separation. For the same purpose, Yi *et al.* [31] and Zhuang *et al.* [7] preferred to acidify their samples at pH 2. We thought the choice of acidification would be more appropriate in our study, since this pH enables an ionic

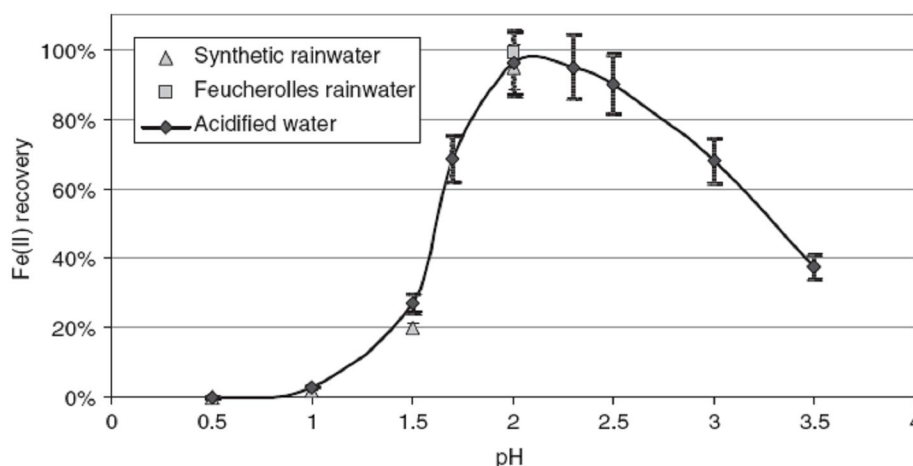


Figure 2. Recovery efficiency of Fe(II) measured as a function of sample pH.

strength important enough to favour FZ retention. Furthermore, sample acidification is known to stabilize the Fe(II)/Fe(III) ratio in solution [32] and does not cause a complex matrix for analysis on the contrary of NaCl addition. However, this pH is not in keeping with the results obtained by Gibbs in the pH range 3–6 where the  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  complex is completely formed. The recovery efficiency of Fe(II) on Sep-Pak was carried out by adding a known amount of Fe(II) standard on acidified MilliQ solutions for a pH range of 0.5–3.5. The recovery of Fe(II) is dependent on pH (figure 2) with an optimal Fe(II) recovery superior to 95% between pH 2 and 2.3. This Fe(II) recovery is in good agreement with the values of 92–99% found by Yi *et al.* [31] with an acidification to pH 2. When the pH is less than 2, a sufficient  $[\text{Fe}(\text{FZ})_3]^{4-}$  complex formation is not achieved to enable a good recovery efficiency. When the pH is higher than 2.3, the ionic strength is too low to enable good FZ retention on Sep-Pak, as observed in figure 2. Thus, the range of work is limited, and we chose to use acidification of samples to pH 2. In order to confirm the results obtained with the acidified water, and particularly the efficiency of complex formation even in a rain matrix, recovery of Fe(II) from the Sep-Pak cartridge was also determined by the addition of known amounts of Fe(II) standard to aged Feucherolles rainwater samples acidified at pH 2 and for synthetic rainwater acidified at pH 0.5, 1, 1.5, and 2. The results (figure 2) show that the Fe(II) recovery found with rainwater samples is similar to that for acidified water and hence confirms the reliability of the speciation method with acidification at pH 2.

The step of acidification at pH 2 of the sample implies that the pre-concentration on the Sep-Pak cartridge cannot be carried out on-line for rain sampling. Classically, the acidification is made as soon as the sample is collected. So, we have measured the ratio of Fe(II)/Fe<sub>total</sub> in a dilute HNO<sub>3</sub> solution to pH 4.5 for 10 min. The decision to work with a simple nitric acid solution, rather than with rainwater, is based on the results of Kieber *et al.* [42]: the Fe(II) concentrations in six rainwater samples and in a dilute H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution spiked with inorganic Fe(II) were measured initially and after 24 h of storage in the dark at room temperature. There was no statistical difference for Fe(II) concentrations for the six rainwater despite their compositional variations, but the Fe(II) in the dilute acid solutions decreased by more than 80% in both samples

after 24 h. Kieber *et al.* [42] conclude that Fe ligands present in rainwater stabilize Fe(II) against oxidation. Thus, the Fe(II) evolution will be optimal in a simple acid solution. Our results show that even in this worst condition, during a 10-min period, no significant redox change has been observed for a dilute HNO<sub>3</sub> solution to pH 4.5, a typical pH of rainwater. This result is also in agreement with Majestic *et al.*'s experiments [24] testing the stability of iron oxidation states in samples stored at pH 4.3 in acetate buffer over 24 h. An analogous experiment was performed with a HNO<sub>3</sub> solution at pH 2 for 1 h to determine the stability of samples after acidification. An acidified solution (HNO<sub>3</sub>, pH 2) has been prepared with an initial Fe(II)/Fe<sub>tot</sub> ratio of 80% and stored at room temperature. The Fe(II) and Fe(III) measurements show that no significant change in redox ratio occurs over 1 h, even without storage in the dark.

Fe(III) can react with FZ, thereby interfering with Fe(II) determination [43]. Moreover, the reduction of Fe(III) during the analysis could introduce an artefact on the Fe(II) determination. As a consequence, probable analytical effects of Fe(III) on Fe(II) determination during analysis were investigated. First, Fe(III) solutions at various concentrations (in dilute HNO<sub>3</sub> solution to 0, 36, 90, and 180 nmol L<sup>-1</sup>) were passed through the loaded Sep-Pak. There was no detectable Fe in the methanol/water eluent, indicating that there was no retention and no reduction of Fe(III) by FZ (table 2). Second, the Fe(II) recovery was determined for solutions with a known Fe(II)/Fe(III) ratio. It appears that there was no detectable interference on Fe(II) determination, irrespective of the Fe(II)/Fe(III) ratio (table 2).

### 3.2 Fe(II) recovery in atmospheric waters

The proposed analytical strategy was applied to direct determination of iron redox speciation of rainwater (Feucherolles rainwater). The recovery of Fe(II) from the Sep-Pak was determined by spiking a rainwater sample with 150 nmol L<sup>-1</sup> Fe(II). The recovered Fe(II) concentration is the measured Fe(II) in the water-methanol Sep-Pak effluent minus the Fe(II) concentration in the rain samples, measured beforehand. The recovery of Fe(II) was around 99% (table 3), indicating the validity of

Table 2. Effect of Fe(III) on Fe(II) retention: concentrations (nmol L<sup>-1</sup>) before (pre-) and after (post-) separation on Sep-Pak Cartridges.

Experiment no.	Pre-Fe(II)	Measured post Fe(II)	±SD	Pre-Fe(III)	Measured post-Fe(III)	±SD
1	0	< DL <sup>a</sup>		0	< DL	
	0	< DL		236	382.1	20.08
	0	< DL		905	884.9	40.18
	0	< DL		1800	1769.8	60.33
2	590	884.9	40.11	0	< DL	
	905	915.1	40.21	236	382.1	20.06
	905	975.4	60.32	590	844.7	40.14
	905	955.3	60.3	10,180	1639.1	60.25
3	0	< DL		905	884.9	40.14
	236	1.934	0.208	905	884.9	40.13
	905	915.1	40.2	905	864.8	40.13
	18010	18010	110.6	905	915.1	40.17

<sup>a</sup>DL = detection limit.



this method to atmospheric waters. The precision on these measurements was 5%. Moreover, the recovery is in the same order of magnitude of the recovery in MilliQ water matrix at pH 2 (figure 2), proving that the Fe(II) recovery is not affected by the other compounds present in rainwater. Blanks were obtained by passing 30 mL of acidified water (pH 2) through the loaded cartridge. The Fe(III) blank corresponded to acidified water recuperated in the outflow of the cartridge, and the Fe(II) blank was obtained by eluting the same cartridge with 6 mL of methanol. In these conditions, the detection limit is about  $3.6 \text{ nmol L}^{-1}$  for Fe(III) and  $5.4 \text{ nmol L}^{-1}$  for Fe(II), taken as three times the standard deviation of 10 acidified reagent blanks, respectively, in the outflow and in the water-methanol effluent from the Sep-Pak.

Rainwater was also analysed by ICP-AES before and after being passed through the cartridge to observe which compounds can be retained or contaminated by the cartridge. A strong contamination in Si and S appeared (+3000% and +1000%), the Si contamination was probably related to the nature of Sep-Pak cartridge (which is a silica-based bonded phase), and the S contamination may come from FZ itself which contains the  $-\text{SO}_3$  functional group. We noticed also that Cu was retained by the cartridge. It is known that FZ can form a complex with Cu(I), indicating a possible application of this method to study Cu speciation in rainwaters. Although Cu(I) has no effect on the recovery of Fe(II), the opposite effect must be checked before such an analysis can be applied.

### 3.3 In situ rainwater sampling and analysis

Due to the constraints imposed by the acidification step at pH 2, it is impossible to carry out an on-line separation. However, in order to limit the risk of change in the iron redox state of the rain sample, we developed a procedure in which the separation between Fe(II) and Fe(III) is quasi-on-line. The rainwater samples were collected with a pre-cleaned collector system consisting of a PTFE funnel tooled up with an on-line filtration system ( $0.2 \mu\text{m}$  Nuclepore) screwed into a pre-acidified polyethylene bottle. Each pre-acidified bottle contained an amount of nitric acid necessary to adjust the pH to 2 for a rain volume of 30 mL. The acidification step enables the ratio Fe(II)/Fe(III) in solution to be stabilized, and the on-line filtration prevents dissolution of the aerosol in acid environments and hence the increase in dissolved Fe concentration. This pre-acidification step requires a rain volume of at least 30 mL. If the collecting volume is more than 30 mL, the pH needs to be adjusted at 2 afterwards by addition of nitric acid. Three millilitres of the sample are kept for total iron measurement by GFSA.

Table 3. Recovery efficiency of Fe(II) in rainwater collected in Feucherolles.

	Rainwater Fe total concentration ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	Rainwater Fe(II) concentration ( $\text{nmol L}^{-1}$ ) (1)	Added Fe(II) concentration ( $\text{nmol L}^{-1}$ )	Total measured Fe(II) concentration ( $\text{nmol L}^{-1}$ ) (2)	Recovery Fe(II) concentration ( $\text{nmol L}^{-1}$ ) (2)–(1)	Recovery (%)
Rainwater	45	39	149	188	149	100
Rainwater +hydroxylamine	45	45	147	192	145	99

<sup>a</sup>(1): natural Fe(II) concentration in rainwater. (2) Fe(II) concentration in rainwater after adding of Fe(II). (2)–(1): total measured Fe(II) concentration minus Fe(II) concentration present in natural rainwater.

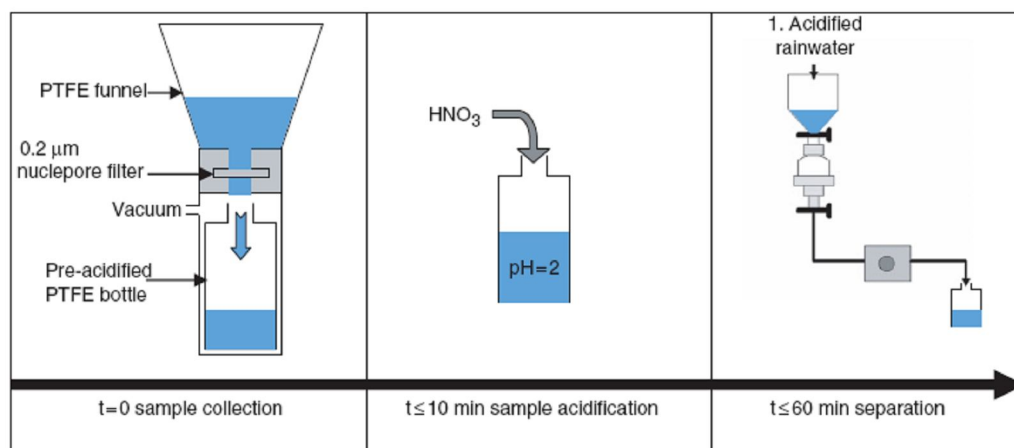


Figure 3. Description of the rainwater sampling and analysis: (1) sampling and on-line filtration of rainwater with pre-acidification; (2) adjustment of pH 2 with nitric acid; (3) separation of filtered and acidified rainwater.

Table 4. Guadeloupe rainwater measurements ( $\text{nmol L}^{-1}$ ).

Date	Volume (mL)	$\text{Fe}_{\text{tot,dis}}$	$\text{Fe(III)}_{\text{dis}}$	$\text{Fe(II)}_{\text{dis}}$
8 May	27	$220 \pm 4$	$18.1 \pm 0.9$	$194 \pm 18$
10 May	44	$96 \pm 2$	$5.0 \pm 0.3$	$93 \pm 9$
10 May	15	$24 \pm 1$	< DL	$23 \pm 3$
11 May	55	$92 \pm 2$	$26 \pm 2$	$64 \pm 6$

The cartridge loaded with Fe(II) is then stocked and eluted at the laboratory. Tests showed that the cartridge elution can be performed until 5 days after the sampling.

Four rainwater events were collected in Guadeloupe Island (Caribbean Sea,  $16^\circ\text{N}$ ,  $61^\circ\text{W}$ ) in May 2005. The proposed sampling and analytical strategy (figure 3) was applied to determine iron redox speciation in Guadeloupe rainwater. The total dissolved Fe, Fe(II), and Fe(III) concentrations in rain samples collected in May 2005 are shown in table 4. Although the total dissolved iron varies greatly from one sample to another (between  $24 \pm 2$  and  $212 \pm 2 \text{ nmol L}^{-1}$ ), the Fe(II) concentration represents a significant fraction of the total filtered Fe in any sample. Fe(II) contributes to 70–97% of the total dissolved Fe. The total dissolved concentrations of any samples are similar to values obtained by Kieber *et al.* in Bermuda, whereas the contributions of Fe(II) on the total dissolved iron are greater in this work (table 4).

#### 4. Conclusion

No interference due to the presence of other ions that might form complexes with FZ has been detected. We have checked that the FZ/Sep-Pak method coupled with GFAAS analysis enables a good Fe(II) recovery. In atmospheric waters, the Fe concentrations are  $10^{-8}$  to  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . The method is characterized by detection limits of  $5.4 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  for Fe(II) and  $3.6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$  for Fe(III) with a sampling

volume of 30 mL, corresponding to the volumes and concentrations of rainwater during field collections. Thus, these results demonstrate that this method is well suited to Fe(II) determination in atmospheric waters. The results also emphasize a possible application of this method for Cu speciation.

### Acknowledgements

The authors thank Dr Petit and Dr Jacoby-Koaly from the University of Guadeloupe for their help during the field measurement in Guadeloupe. Thanks to Mr Bonhomme, Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), for allowing us to carry out our sampling on the INRA site in Petit Bourg in Guadeloupe.

### References

- [1] P. Behra, L. Sigg. *Nature*, **344**, 419 (1990).
- [2] A.N. Dedik, P. Hoffmann, J. Ensling. *Atmos. Environ.*, **26A**, 2545 (1992).
- [3] P. Hoffmann, A.N. Dedik, J. Ensling, S. Weinbruch, S. Weber, T. Sinner, P. Gutlich, H.M. Ortner. *J. Aerosol Sci.*, **27**, 325 (1996).
- [4] D.L. Sedlak, J. Hoigné, M.M. David, R.N. Colville, E. Seyffer, K. Acker, W. Wiepercht, J.A. Lind, S. Fuzzi. *Atmos. Environ.*, **31**, 2515 (1997).
- [5] F. Deutsch, P. Hoffmann, H.M. Ortner. *J. Atmos. Chem.*, **40**, 87 (2001).
- [6] R.J. Kieber, K. Williams, J.D. Willey, S. Skrabal, G. Avery Jr. *Mar. Chem.*, **73**, 83 (2001).
- [7] G. Zhuang, Z. Yi, G. Wallace. *Mar. Chem.*, **50**, 41 (1995).
- [8] M.H. Conklin, M.R. Hoffmann. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 891 (1988).
- [9] D.J. Jacob, E.W. Gottlieb, M.J. Prather. *J. Geophys. Res.*, **94**, 12,975 (1989).
- [10] R.G. Zepp, B.C. Faust, J. Hoigné. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 313 (1992).
- [11] Y. Zuo. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3123 (1995).
- [12] B.C. Faust, J. Hoigné. *Atmos. Environ.*, **24A**, 79 (1990).
- [13] R.A. Duce, N.W. Tindale. *Limnol. Oceanogr.*, **36**, 1715 (1991).
- [14] J.H. Martin, S.E. Fitzwater. *Nature*, **331**, 341 (1988).
- [15] K.H. Coale. *Nature*, **383**, 495 (1996).
- [16] Y. Erel, S.O. Pehkonen, M.R. Hoffmann. *J. Geophys. Res.*, **98**, 18,423 (1993).
- [17] T. Özsoy, A.C. Saydam. *J. Atmos. Chem.*, **40**, 41 (2001).
- [18] T. Sinner, P. Hoffmann, H.M. Ortner. *Atmos. Phys.*, **67**, 353 (1994).
- [19] A.K. Das, M. de la Guardia, M.L. Cervera. *Talanta*, **55**, 1 (2001).
- [20] S.O. Pehkonen, Y. Erel, M.R. Hoffmann. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 1731 (1992).
- [21] K.S. Patel, A. Shukla, A. Goswami, S.K. Chandavanshi, P. Hoffmann. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **369**, 530 (2001).
- [22] C.D. Stalikas, A.C. Pappas, M.I. Karayannis, P.G. Veltsistas. *Microchim. Acta*, **142**, 43 (2003).
- [23] L.L. Stookey. *Anal. Chem.*, **42**, 779 (1970).
- [24] B.J. Majestic, J.J. Schauer, M.M. Shafer. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 2346 (2006).
- [25] D.W. King, J. Lin, D. Kester. *Anal. Chim. Acta*, **247**, 289 (2000).
- [26] P.L. Croot, K.A. Hunter. *Chim. Acta*, **406**, 125 (1991).
- [27] A.C. Fischer, H.Th. Wolterbeek, J.J. Kroon, L.J.A. Gerringa, K.R. Timmermans, J.T. van Elteren, T. Teunissen. *Sci. Total Environ.*, **362**, 242 (2006).
- [28] S. Blain, P. Treguer. *Anal. Chim. Acta*, **308**, 425 (1995).
- [29] C.R. Gibbs. *Anal. Chem.*, **48**, 1197 (1976).
- [30] J. Lin, D. Kester. *Mar. Chem.*, **38**, 283 (1992).
- [31] Z. Yi, G. Zhuang, P.R. Brown, R.A. Duce. *Anal. Chem.*, **64**, 2826 (1992).
- [32] X. Zhu, J.M. Prospero, F.J. Millero, D.L. Savoie, G.W. Brass. *Mar. Chem.*, **38**, 91 (1992).
- [33] R.L. Siefert, A.M. Johansen, M.R. Hoffmann. *J. Geophys. Res.*, **104**, 3511 (1999).
- [34] J.D. Willey, R.J. Kieber, K.H. Williams, J.S. Crozier, S.A. Skrabal, J. Brooks Avery. *J. Atmos. Chem.*, **37**, 185 (2000).
- [35] J.Z. Zhang, C. Kelble, F.J. Millero. *Anal. Chim. Acta*, **438**, 49 (2001).

- [36] A. Sofikitis, J.-L. Colin, K.V. Desboeufs, R. Losno. *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 460 (2004).
- [37] K.V. Desboeufs, R. Losno, J.L. Colin. *Anal. Bioanal. Chem.*, **375**, 567 (2003).
- [38] B. Herut, A. Starinsky, A. Katz, D. Rosenfeld. *Atmos. Environ.*, **34**, 1281 (2000).
- [39] K. Takeda, K. Marumoto, T. Minamikawa, H. Sakugawa, K. Fujiwara. *Atmos. Environ.*, **34**, 4525 (2000).
- [40] P. Warneck. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA, USA (1989).
- [41] S. Sequeira, F. Lung. *Atmos. Environ.*, **29**, 2439 (1995).
- [42] R.J. Kieber, S.A. Skrabal, B.J. Smith, J.D. Willey. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 1576 (2005).
- [43] E. Viollier, P.W. Inglett, K. Hunter, A.N. Roychoudhury, P. Van Cappellen. *Appl. Geochem.*, **15**, 785 (2000).

**ANNEXE 3 : Protocole de lavage du matériel**

<b>Etape n°</b>	<b>Technique</b>	<b>Produits</b>	<b>Durée</b>
<b><i>Prélavage en atmosphère non contrôlée</i></b>			
1	Lavage et rinçage	Produit vaisselle domestique (eau du robinet)	1 fois
2	Immersion	Décon® à 2% (eau osmosée)	24h
3	Rinçage	Eau osmosée	3 fois
4	Immersion	HCl Normapur™ à 2% (eau osmosée)	24h
5	Rinçage	Eau osmosée	3 fois
<b><i>Lavage en salle blanche</i></b>			
6	Rinçage	Eau MilliQ	3 fois
7	Immersion	HCl Ultrapur™ à 2% (eau MilliQ)	1 semaine
8	Rinçage	Eau MilliQ	3 fois
9*	Immersion	Eau MilliQ	3 semaines
10	Séchage sous hotte à flux laminaire		12h

\* étape effectuée uniquement pour le matériel destiné à être utilisé pour des analyses anioniques par chromatographie ionique.



## ANNEXE 4 : Méthodes analytiques

### Analyse chimique élémentaire quantitative des phases solides par SFX

Instrument : Spectromètre à fluorescence X (SFX) Panalytical PW2404 placé en salle grise au LISA. Les rayons X d'excitation sont produits par un tube Coolidge ( $I_{\max}=125\text{mA}$ ,  $V_{\max}=60\text{kV}$ ,  $P=4\text{kW}$ ) avec une anode en Rh.

Logiciel d'acquisition des données : SuperQ

Conditionnement de l'échantillon : sans pré-traitement pour les minéraux purs et pour les échantillons d'aérosols lorsque ceux-ci sont déposés en couche mince (Concentration surfacique  $< 150 \mu\text{g.cm}^{-2}$ ) sur une membrane baguée en polycarbonate (Nuclepore, Whatman,  $0.4\mu\text{m}$ ), sinon voir annexe 6.

Éléments analysés : Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, P, Si, Ti

Conditions analytiques :

éléments	ligne	Cristal	Filtre	temps (s)	source		Angle ( $2\theta$ )	collimateur	détecteur
					kV	mA			
Al	KA	PE 002	None	8	32	125	144.9056	300 $\mu\text{m}$	Flow
Ca	KA	LiF 200	Al 25 $\mu\text{m}$	8	32	125	113.1214	300 $\mu\text{m}$	Flow
Fe	KA	LiF 200	Al 25 $\mu\text{m}$	10	60	66	57.4716	300 $\mu\text{m}$	Duplex
K	KA	LiF 200	Al 25 $\mu\text{m}$	8	32	125	136.7262	300 $\mu\text{m}$	Flow
Mg	KA	PX 1	None	8	32	125	22.6692	700 $\mu\text{m}$	Flow
Na	KA	PX 1	None	8	32	125	27.3906	700 $\mu\text{m}$	Flow
P	KA	Ge 111	None	8	32	125	140.9648	300 $\mu\text{m}$	Flow
Si	KA	PE 002	None	8	32	125	109.1060	300 $\mu\text{m}$	Flow
Ti	KA	LiF 200	Al 25 $\mu\text{m}$	8	42	95	86.1630	300 $\mu\text{m}$	Flow

Tableau A4.1 : Conditions opératoires des analyses en SFX.

Limite de détection :

Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Si	Ti
0.05	0.01	0.015	0.01	0.005	0.008	0.005	0.02	0.02

Tableau A4.2 : Limite de détection des analyses en SFX en  $\mu\text{g}$  pour chaque élément analysé.

Calibration : La détermination des droites d'étalonnage a été réalisée par dosage externe à partir de suspensions de géostandard filtrées sur polycarbonate (Nuclepore,  $0.4 \mu\text{m}$ ). Le géostandard utilisé est un granite broyé « GS-N » de composition élémentaire connue (Govindaraju, 1995\*). Afin d'effectuer un point de vérification pour éventuellement mettre en

évidence une dérive du signal, un échantillon dit « standard » est systématiquement analysé au cours de chaque journée d'analyse. Cet échantillon, sous forme de perle, a été préparé en faisant fondre dans un creuset Pt/Au à une température de 1050°C, un mélange de 100mg de geostandard (GS-N broyé) déshydraté et de 9,9g de fondant (tétraborate de sodium). Le refroidissement rapide de ce mélange entraîne la vitrification du mélange. L'avantage de ce type de conditionnement est que le disque de verre (perle) ainsi obtenu peut être indéfiniment analysé par SFX en comparaison avec des membranes en polycarbonates qui sont peu à peu endommagées par les rayons X.

(\*Govindaraju, K. (1995), Working values with confidence limits for twenty-six CRPG, ANRT, and IWG-GIT geostandards. Geostandards Newsletter XIX (Special issue))

### **Quantification du fer en phase dissoute par GF-SAA**

**Instrument :** Spectromètre d'absorption Atomique à Four graphite (GF-SAA) ATI-Unicam 929 placé en salle blanche et équipé d'un four en graphite ELC (Extended Live Cuvette). La lampe à cathode creuse spécifique au fer est caractérisée par une longueur d'onde de 248,4nm et une intensité maximale égale à 20mA. Une lampe à deutérium a systématiquement été utilisée pour la correction du bruit de fond.

**Logiciel d'acquisition des données :** SOLAR

**Conditionnement de l'échantillon :** Echantillon filtré et acidifié à pH=2 en matrice eau ou en matrice eau:méthanol (80:20) stocké à température ambiante à l'abri de l'air et de la lumière.

**Eléments analysés :** Fe<sub>dissous</sub>

**Conditions analytiques :** (cf Sofitikis et al., 2004)

Fenêtre optique nm	Temps de mesure s	Intensité de la lampe mA	Volume d'échantillon injecté µl	Nombre de répliqués
0,2	2	16	20	3

**Tableau A4.3 : Conditions opératoires des analyses en GF-SAA.**

**Limite de détection :** La limite de détection est définie comme 3 fois l'écart type sur 10 mesures de blanc constitué d'eau MilliQ acidifiée à pH 2. Elle est égale à 0,07ppb en matrice eau et à 0,2ppb en matrice eau-méthanol.

**Calibration** : Une droite d'étalonnage est réalisée automatiquement au début de chaque cycle de mesure par dosage externe. Un échantillon « blanc » à 0pp ainsi qu'une solution étalon à 10 ou 20ppb doivent être placés sur le porte-échantillon pour que l'appareil exécute automatiquement, par dilution, 5 points de calibration. Les différents étalons, en matrice eau ou eau:méthanol, ont été préparés par dilutions successives d'une solution de sel de Mohr ((FeSO<sub>4</sub>.(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) (Normapur<sup>TM</sup> Prolabo<sup>®</sup>) à 10<sup>-3</sup>M et ont été acidifiés à pH 2 avec de l'acide nitrique (Normatom<sup>TM</sup> Ultrapur Prolabo<sup>®</sup> à 65%). Pour les étalons en matrice eau:méthanol, 20% du volume était complété avec du méthanol ultrapur de J.T Baker. La calibration est vérifiée en cours d'analyse par insertion régulièrement d'étalons afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de dérive de signal.

### **Analyse élémentaire quantitative de la fraction dissoute par ICP-AES**

**Instrument** : Spectromètre d'Emission Atomique de Plasma d'argon à Couplage Inductif (ICP-AES) Optima 3000 de Pekin-Elmer placé en salle blanche au LISA et équipé d'une torche à plasma axiale et d'un nébuliseur ultrasonique.

**Logiciel d'acquisition des données** : Optima

**Conditionnement de l'échantillon** : Echantillon filtré et acidifié à pH=1 stocké à température ambiante à l'abri de la lumière.

**Eléments analysés** : Al, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ti

**Conditions analytiques** : (cf Desboeufs et al., 1997)

Puissance du plasma w	Flux du nébuliseur l.min <sup>-1</sup>	Flux du plasma l.min <sup>-1</sup>	Flux du gaz auxiliaire l.min <sup>-1</sup>	Vitesse de la pompe ml.min <sup>-1</sup>	Temps de mesure s	Nombre de répliqués
1400	0,7	15	0,7	1,2	50	3

**Tableau A4.4 : Conditions opératoires des analyses en ICP-AES en mode simultané.**

### **Limite de détection** :

Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ti
0,56	0,36	0,35	0,05	0,23	0,09	0,01	0,42	0,07

**Tableau A4.5 : Limite de détection (en ppb) de la méthode pour chaque élément.**

**Calibration :** Une droite d'étalonnage est réalisée au début de chaque cycle de mesure par dosage externe avec une solution à 0ppb composée d'eau MilliQ acidifiée et avec 5 solutions étalons multiélémentaires (à 2, 5, 10, 50 et 100ppb) préparées par dilution d'une solution mère à 1ppm comprenant l'ensemble des éléments à analyser. Cette solution mère a été préparée à partir de solutions monoélémentaires à  $1\text{g.l}^{-1}$ . La calibration est vérifiée en cours d'analyse par une insertion régulière d'étalons afin de s'assurer qu'il n'y ait pas de dérive de signal.

### **Analyse anionique quantitative de la fraction dissoute**

**Instrument :** Chromatographe Ionique (CI) DIONEX 4500i équipé d'une colonne d'analyse de type IonPac AS11-HC de chez Dionex associée à une pré-colonne de type AG11.

**Logiciel d'acquisition des données :** logiciel d'intégration mis au point au laboratoire par R. Losno.

**Conditionnement de l'échantillon :** Echantillon filtré maintenu à  $4^{\circ}\text{C}$  à l'abri de l'air et de la lumière.

**Anions analysés :** bromure ( $\text{Br}^-$ ), chlorure ( $\text{Cl}^-$ ), fluorure ( $\text{F}^-$ ), nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ), phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), acétate ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ), méthylsulfonate ( $\text{MSA}^-$ ), formate ( $\text{HCOO}^-$ ), oxalate ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ), propionate ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$ ), butyrate ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-$ ), pyruvate ( $\text{CH}_3\text{COCOO}^-$ ), valérate ( $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ ), glutarate ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_4$ ), succinate ( $(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), tartrate ( $\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}$ ) et maléate ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ ).

**Conditions analytiques :** (cf Paris, 2007)

Temps (min)	Eau Milli-Q (en %)	Soude à 66 mM (en %)	Soude à 5,3 mM (en %)	Concentration Soude (en mM)
0	80	0	20	1,06
2	80	0	20	1,06
25	65	35	0	23,10
36	0	100	0	66,00
40	80	0	20	1,06

**Tableau A4.6 : Programme d'élution pour l'analyse anionique en chromatographie ionique.**

Calibration : Les droites d'étalonnages ont été réalisées par dosage externe avec une solution à 0M composée d'eau MilliQ et avec deux gammes de solution étalon. Une gamme de concentration  $10^{-5}$  M,  $5.10^{-6}$  et  $10^{-6}$  M réalisée à partir des sels des Anions Organiques, stockée dans des flacons de verre afin de limiter la dégradation de ces espèces et une gamme de concentration  $5.10^{-5}$  M,  $10^{-5}$  M et  $5.10^{-6}$  M réalisée à partir des sels des Anions Inorganiques. La calibration est vérifiée en cours de chaque journée d'analyse par insertion d'un d'étalon afin de s'assurer qui n'y ait pas de dérive de signal.

Desboeufs, K.V., Contribution à l'étude des processus d'altération de l'aérosol dans les nuages, DEA, thèse, Université Paris 7, Créteil, 1997.

Paris, R., Etude de la fraction soluble du fer issu des aérosols en zone Sahélo-Saharienne dans le cadre des campagnes DABEX et DODO : implication du mélange de feux de biomasse et de masses d'air désertiques, master , Université Paris 12, Paris, 2004.

Sofikitis, A.M., J.-L. Colin, K.V. Desboeufs, and R. Losno (2004), Iron analysis in atmospheric water samples by atomic absorption spectroscopy (AAS) in water–methanol., *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 460-464.

## ANNEXE 5 : Méthode CBD

### Quantification de la part relative de fer libre et de fer structural dans les échantillons d'aérosols

#### Principe de la méthode :

La méthode de quantification du fer libre et du fer structural repose sur l'analyse du fer effectué par SFX d'un échantillon d'aérosol collecté sur une membrane baguée en polycarbonate avant et après que les (hydr-)oxydes de fer aient été extraits de l'échantillon. L'extraction se fait par une méthode de dissolution sélective avec le réactif nommé « CBD ». Le dithionite (D) de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) est utilisé comme réducteur des oxydes de fer, le bicarbonate (B) de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) permet de tamponner la solution et le citrate (C) de sodium ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) sert de complexant pour les oxydes de fer passés en solution.

#### Protocole opératoire :

Le protocole opératoire, mis au point par Lafon, 2004, est résumé par la Figure A6.1.

La solution de CB, préparée avec de l'eau osmosée, contient 78.42 g/L de citrate de trisodium et 9.34 g/L de bicarbonate de sodium.

Cette méthode nécessite que le fer et l'aluminium soient quantifiés avant (av) et après (ap) le traitement CBD car le calcul du % de fer libre se fait selon l'équation suivante :

$$\% Fe_{lib} = \frac{Fe_{av} - Fe_{struc}}{Fe_{av}} \times 100 \quad \text{où} \quad Fe_{struc} = \frac{Fe_{ap} \times Al_{av}}{Al_{ap}}$$

Les quantités de fer et d'aluminium sont quantifiées par SFX selon le mode opératoire présenté en annexe 5/I.

La reproductibilité de la méthode a été testée par Lafon, 2004 et montrent que l'incertitude absolue sur le  $\%Fe_{lib}$  peut être estimée à environ 5%.

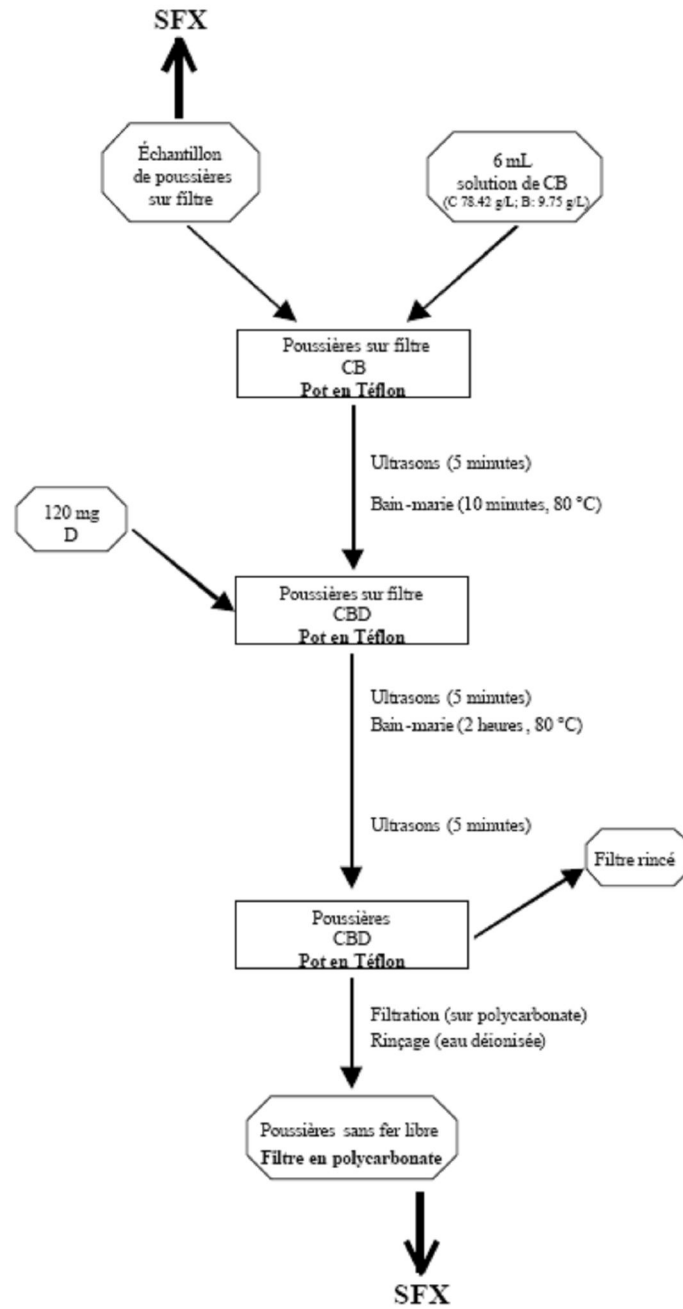


Figure A5.1 : Schéma du protocole de la méthode CBD adaptée aux échantillons d'aérosols sur filtre (source : Lafon, 2004).

## **ANNEXE 6: Traitement des filtres pour les analyses SFX**

### **Principe de la méthode :**

Cette méthode consiste à transvaser l'échantillon d'aérosol, ou une partie de l'échantillon, d'aérosol sur une nouvelle membrane en polycarbonate (Nuclépore® 0,4µm) afin d'obtenir un dépôt homogène sur le filtre pour une masse total sur le filtre < 500µg, conditions nécessaires à l'analyse par SFX.

### **Protocole opératoire :**

Le protocole utilisé au LISA pour ce type d'opération, consiste à faire tremper le filtre contenant l'échantillon, ou une partie du filtre, dans du cyclohexane filtré pendant environ 5 min avec application d'ultrason pour décoller toutes les particules du filtre. Ensuite, la solution est filtrée sur un filtre bagué en polycarbonate puis séchée avant l'analyse par SFX.



**ANNEXE 7: Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility**

Emilie Journet, Karine V. Desboeufs, Sandrine Caquineau et Jean-Louis Colin.

Article soumis 4 Août 2007

Accepté le 25 janvier 2008 pour publication

Dans *Geophysical Research Letter*



## Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility

Emilie Journet,<sup>1</sup> Karine V. Desboeufs,<sup>1</sup> Sandrine Caquineau,<sup>2</sup> and Jean-Louis Colin<sup>1</sup>

Received 4 August 2007; revised 22 November 2007; accepted 25 January 2008; published 3 April 2008.

[1] To understand the impact of dust deposition on ocean primary productivity, the evaluation of dust input is not sufficient, and the soluble iron supply is also needed. Measurements of iron in aerosols suggest a much higher solubility than in soil, implying substantial atmospheric processing of chemical or physical nature. Here, we have investigated the effect of the mineralogy on iron solubility. We have measured iron solubility from some minerals commonly found in dust (clay, feldspar and iron (hydr)-oxides). Firstly, we observe a greater solubility of iron resulting from clays (~4%) in comparison to iron (hydr)-oxides (<1%), independently of specific surface of minerals. Secondly, by considering amount of dissolved iron and the mineralogical composition of dust, our results indicate that dissolved iron fraction mainly comes from clay dissolution in contrast to that assumed in some biogeochemical models. In consequence, it appears that iron solubility is closely linked to the mineralogical composition of aerosol. **Citation:** Journet, E., K. V. Desboeufs, S. Caquineau, and J.-L. Colin (2008), Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 35, L07805, doi:10.1029/2007GL031589.

### 1. Introduction

[2] Studying iron solubility is important to understand the carbon biogeochemical cycle. Iron is an essential nutrient for marine microorganisms and is critical to ocean primary productivity. By influencing the pCO<sub>2</sub> in the atmosphere, the carbon fixation by oceanic biota has a direct impact on Earth's climate system (Wells et al., 1995). Atmospheric deposition, and the notably sporadic dust plume, was identified as the main iron supply, especially in remote oceans (Duce and Tindale, 1991). However, in order to consider the Fe impact on the ocean productivity, the key flux to the oceans is not dust, but soluble iron, which we assume here is the potentially bioavailable fraction. Soluble iron in soils represents about 0.5% of total iron, but measurements of iron in aerosols suggest a much higher solubility, implying substantial atmospheric processing [Jickells et al., 2005]. Indeed, solubility ranges from 0.01% to 80% and are highly heterogeneous in space and time [Mahowald et al., 2005]. Although it is clear that atmospheric processing changes the solubility of iron as it moves from the source regions to be deposited into oceans, the relative importance of the different mechanisms is not clear. On one hand, several studies have emphasized that photochemical reactions, organic complexation and cloud

processes in the atmosphere can modify iron solubility of desert dust [Desboeufs et al., 2001; Chen and Siefert, 2004; Hand et al., 2004]. On the other hand, recent investigations, conducted by Baker and Jickells [2006] suggest that dust iron solubility is rather controlled by particle size than by chemical processes during their atmospheric transport as a result of the increase of surface area to volume ratio of the dust population with distance away from desert source due to higher gravitational settling of largest particles. However, this size discrimination along the dust transport trajectory seems to have also an effect on the mineralogy of dust population. Several studies over Atlantic Ocean emphasize a change of the mineralogical composition of Saharan dust during their transport, with a decrease of quartz relative part in favour of clay fraction [Glaccum and Prospero, 1980]. These authors conclude that it is due to a much faster sedimentation of quartz. The size splitting up process occurring both at the emission and during atmospheric transport induces an increase of relative amount of fine particles and so an increase of relative clay content in dust plume. Over Pacific, Gao et al. [2003] show also by dust deposition modeling that the clay fraction becomes more and more dominant downwind of the sources from Asia.

[3] In this paper, we present an estimation of iron solubility from pure minerals which compose dust aerosol under wet deposition conditions. The aim of this study was, firstly, to deduce the relationship between iron solubility and the mineralogical composition of dust particles and secondly to investigate a potential relationship between the iron solubility and the mineralogical splitting up that arise during atmospheric transport.

### 2. Materials and Method

#### 2.1. Minerals Characterization

[4] Dust is mainly composed of a mixture of minerals such as clays, quartz and feldspars, but their relative contents are variable according to the collected area. Table 1 gives the mineralogical composition of African dust collected over Atlantic Ocean and Mediterranean. Among the clay group that represents between 48 and 82% of the total aerosol mass, illite and kaolinite are the dominant minerals. Smectite and chlorite are detected in most of samples but in very low concentrations. Among the non-clay minerals, quartz is the most common and ranges between 10 and 20%. Calcite and feldspars are always found in dust but in smallest proportions. Total iron content expressed as a percentage of the sample mass is around 4 to 7% depending on the source area. Iron in dust may be in the form of oxides (hematite, magnetite) and hydroxides (goethite) but is also present in aluminosilicate minerals. Lafon et al. [2004] have measured the percentage of free-iron (iron in (hydr)-oxide) relative to the sample mass in dust aerosols: they found between 2.8 to 5% according to their origin and

<sup>1</sup>LISA, Universités Paris 7 et Paris 12, CNRS, Créteil, France.

<sup>2</sup>Laboratoire des Formations Superficielles, Institut de Recherche pour le Développement Bondy, France.

Table 1. Mean Mineralogical Composition of African Dust<sup>a</sup>

Site <sup>b</sup>	Illite	Kaolinite	Smectite	Other Clay	Σ Clay	Feldspars	Others
1	51,7	5,6	—	4,2	61,5	8,1	30,4
2	—	—	—	—	48,0	6,6	45,4
3	—	—	—	—	44,0	6,1	49,9
4	39,3	3,6	6,5	9,9	59,3	3,6	37,8
5	40,8	7,6	12,3	7,3	67,9	3,4	29,3
6	34,3	12,5	27,3	8,3	82,3	2,5	16,4

<sup>a</sup>Relative mass content is given in %.<sup>b</sup>Sites: 1, collected in Sal Island 9 [Glaccum and Prospero, 1980]; 2, collected in Senegal Coast [Johnson, 1979]; 3, collected in Atlantic [Johnson, 1979]; 4, collected in Spain (origin from Atlas [Avila et al., 1997]); 5, collected in Spain (origin from Western Sahara [Avila et al., 1997]); 6, collected in Spain (origin from Central Algeria [Avila et al., 1997]).

the free iron- to-the structural iron (iron trapped in the crystal lattice of aluminosilicates) ratio is often around 1.

[5] With these results in mind, we made the choice to study dissolution of most of the minerals present in dust that content iron, i.e. 2 feldspar, 3 iron (hydr)-oxide, 6 clay samples (Table 2). For each mineral, X fluorescence spectrometry analyses have been conducted to determine iron content and specific surface have been measure with the BET gas adsorption method [Fagerlund, 1973]. Results of the analysis and origin of the minerals are given in Table 2.

## 2.2. Dissolution Experiment

[6] 10 mg of crushed mineral (particles < 100 μm), precisely weighed, was put into 250 ml of Milli-Q water acidified at pH 2 with nitric acid (Nomaton™), this acid is chosen because it is commonly found in rainwater [Li and Aneja, 1992]. After 60 min of contact time between acidified water and mineral particles with shaking, the solution was filtered through a 0.2 μm polycarbonate filter. Dissolved iron concentration (DFe) in the filtered sample was analyzed by GFAAS (ATI-Unicam 929) [Sofikitis, 2004]. Multi-elementary analysis of the dissolved phase was made by ICP-AES (PE Optima 3000) [Desboeufs et al., 1999]. All handling was performed in an ultra clean laboratory (class < 1000) under ultra clean laminar flow benches (class < 10). The iron solubility (%Fe<sub>S</sub>) is calculated as follows: %Fe<sub>S</sub> = 100 × (DFe/Fe<sub>tot</sub>) where Fe<sub>tot</sub> is the total mineral concen-

tration of iron. Preliminary studies, carried out in atmospheric conditions (pH 4.7 and loading charge = 10 mg/L), showed that dissolved concentrations were close to the detection limit of the analytical methods when measuring the solubility of (hydr)-oxides [Sofikitis, 2004]. Knowing that low pH increases iron solubility [Desboeufs et al., 1999], we adjust the pH of the aqueous phase to 2 to obtain enough iron to be above our detection limit. The particulate loading was fixed to 40mg/L. The ratio of the iron solubility between oxides and clays measured at pH 4.7 is approximately 2 orders of magnitude lower than the ratio at pH 2 [Sofikitis, 2004]. Thus, in this work, iron solubility in natural waters will be overestimated, and not necessarily in a linear fashion, meaning that the relationship between solubility at pH 4.7 and pH 2 is not linear. Thus, in this work, iron solubility could be overestimated for oxides.

## 3. Results and Discussion

[7] The results, presented in Table 3, emphasize that the solubility of iron (hydr)-oxides is much lower than for aluminosilicate minerals. Thus it appears that the iron (hydr)-oxides which are the richest in iron, release the least iron into water in comparison with the clays or the feldspars. In order to consider if iron solubility is related to the Fe<sub>tot</sub> in the minerals, %Fe<sub>S</sub> versus Fe<sub>tot</sub> for each mineral is plotted in Figure 1. Figure 1 emphasizes an exponential

Table 2. Physical and Chemical Properties of Minerals Used

Mineral (Reference)	Origin	Class	Chemical Formula	Fe Fraction, % w/w	BET Specific Surface, m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Goethite (HS36) <sup>a</sup>	Biwabik, Minnesota	Iron hydroxide	FeOOH	62,9	1
Magnetite (GDS69) <sup>a</sup>	Republic, Michigan	Iron oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	77,4	1
Hematite <sup>b</sup>	-	Iron oxide	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57,5	9
Illite 1 (API35) <sup>a</sup>	Fithian, Illinois	Clay	(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O,OH) <sub>2</sub>	4,65	45
Illite (API36) <sup>a</sup>	Rochester, N.Y.	Clay	(K,H <sub>3</sub> O)Al <sub>2</sub> (Si <sub>3</sub> Al)O <sub>10</sub> (H <sub>2</sub> O,OH) <sub>2</sub>	3,38	33
Montmorillonite <sup>a</sup> (smectite API25)	Osage, Wyoming	Clay	(Na,Ca) <sub>0,3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .nH <sub>2</sub> O	2,55	19
Nontronite <sup>a</sup> (smectite)	Allentown, Pennsylvania	Clay	Na <sub>9</sub> , 3Fe <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> Al) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	23,0	6
Beidellite <sup>b</sup> (smectite)	-	Clay	(Na,Ca <sub>0,5</sub> ) <sub>0,3</sub> Al <sub>2</sub> (Al,Si) <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O	6,50	36
Oligoclase <sup>b</sup>	-	Feldspar	(Na,Ca)(Al,Si)O <sub>8</sub>	0,54	-
Orthoclase <sup>b</sup>	-	Feldspar	K Al Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	0,13	-

<sup>a</sup>From Ward's natural science.<sup>b</sup>From " la galerie des minéraux " of Paris.



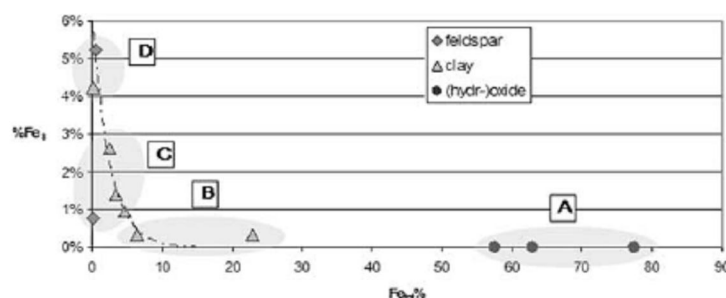


Figure 1. Percentage of soluble iron (%Fe<sub>s</sub>) as a function of total iron content of the mineral (Fe<sub>tot</sub> in %).

decrease of iron solubility with the mineral iron content increase. This trend has been already observed by Zhuang *et al.* [1992] for aerosol samples collected over Pacific Ocean. These authors have suggested that iron chemical form in aerosol, i.e. (i) iron in aluminosilicate phase and (ii) iron in hydroxide phase, could be an explanation of this trend. Moreover, the low dissolution rate of hydrous oxides in comparison with aluminosilicates is well known in aquatic surface geochemistry [Stumm and Furrer, 1987]. Most of the dissolution reactions of minerals are critically dependent on the coordinative interactions taking place on surface [Wieland *et al.*, 1988]. In consequence, the exponential trend of iron solubility could be linked to the type of chemical bonds in which iron atoms are implied in the mineral, Fe<sub>tot</sub> being a simple tracer of type of bonding. To investigate the role of the type of bond, dissolved iron concentrations have been compared to other dissolved elements (X = Al, K or Mg). A ratio (DX/DFe)/(X<sub>tot</sub>/Fe<sub>tot</sub>) which is close to 1 shows that the Fe and X are dissolved according to a similar dissolution process, while a ratio < or > 1 emphasizes a preferential dissolution for Fe or X respectively. On this calculation basis, 4 types of dissolved iron behaviour can be distinguished (Figure 1 and Table 3):

[8] 1. Iron (hydr)-oxides are composed by Fe, H and O (Case A). In these minerals, iron is inferred to be in the strong Fe-O lattice bonds.

[9] 2. The case of nontronite and beidellite (Case B) for which Fe dissolution presents a comparable behaviour to Al. Indeed, for these minerals, iron is known to be generally in substitution of this element in the crystalline network [Deer *et al.*, 1966]. Thus, Fe is located in the octahedral (Al-bearing) or tetrahedral (Si-bearing) layers bound by covalent bonds.

[10] 3. The minerals where Fe is dissolved in an identical pattern to K or Mg (e.g. orthoclase, illites and montmorillonite (case C)), where Fe substitutes for Mg or K. In this case, ionic bonds hold Fe in the lattice.

[11] 4. In the minerals where Fe is in the form of impurities such as kaolinite and oligoclase, no relationship of Fe dissolution with others elements is observed. (Case D). Mermut and Cano [2001] provide chemical analyses of the kaolinite KGa1 and show that the Fe content corresponds to a contamination by amorphous free iron impurities.

[12] The solubility is the highest for the minerals where the Fe is probably found as amorphous impurities and the lowest for the (hydr)-oxides where iron is bound by covalent bonds in the crystalline lattice (Figure 1). For the intermediate solubility values, %Fe<sub>s</sub> < 1% if it substitutes Si and Al in the lattice and > 1% if it replaces alkaline elements as interlayer ions.

[13] Baker and Jickells [2006] claim recently changes in the mean surface area to volume ratio of the mineral

Table 3. Solubility, Specific Surface Effect, and Comparison Between Dissolved Fraction of Iron and Other Elements (Al, K and Mg)

Mineral	%Fe <sub>s</sub>	%Al <sub>d</sub> %Fe <sub>s</sub>	%K <sub>d</sub> %Fe <sub>s</sub>	%Mg <sub>d</sub> %Fe <sub>s</sub>	%Fe <sub>s</sub> /SS, % m <sup>-2</sup> g <sup>-1</sup>
Case A					
Magnetite	0,003	-	-	-	0,003
Goethite	0,005	-	-	-	0,005
Hematite	0,010	-	-	-	0,001
Case B					
Nontronite	0,34	3	135	81	0,057
Beidellite	0,34	3	282	622	0,01
Case C					
Orthoclase	0,76	0,1	1	3	-
Illite 1	0,95	0,1	2	3	0,02
Illite 2	1,39	0,1	3	8	0,04
Montmorillonite	2,60	udl <sup>a</sup>	12	5	0,14
Case D					
Kaolinite	4,26	0,1	udl <sup>a</sup>	udl <sup>a</sup>	0,31
Oligoclase	5,25	0,02	udl <sup>a</sup>	udl <sup>a</sup>	-

<sup>a</sup>Dissolved fraction under detection limit of ICP-AES.

Table 4. Experimental Estimation of Iron Solubility and Contribution of Each Mineral Group to Total Dissolved Iron

Mineral Class	Studied Mineral	Mean DFe, <sup>a</sup> nM	Percent Mineral in Aerosol <sup>b</sup>	Corrected DFe, <sup>c</sup> nM	Percent DFe <sup>d</sup>
Clays (illite)	Illite1, Illite2	326	45	147	67,4
Clays (kaolinite)	Kaolinite	72	7	5	2,3
Clays (smectite)	Nontronite, Beidellite, Montmorillonite	391	15	59	27,0
Feldspars	Oligoclase, Orthoclase	105	6	6	2,8
Iron (hydr-)oxides	Hematite, Goethite, Magnetite	27	4	1	0,5

<sup>a</sup>Mean DFe = mean dissolved Fe amount.<sup>b</sup>Usual mineral composition of African dust (see Table 1).<sup>c</sup>Corrected DFe = (mean DFe)\*(mineral % in aerosol).<sup>d</sup>Contribution of the mineral group to the total dissolved iron = %DFe = (corrected DFe)\*100/( $\Sigma$  corrected DFe).

aerosols population, caused by progressive removal of larger particles during transport, account for the trend in aerosol Fe solubility. As mineral particles become smaller, a greater proportion of their volume is exposed and therefore available for dissolution. Such phenomenon is known in the geochemical area as surface-controlled dissolution [Stumm and Furrer, 1987]. In order to consider the specific surface effect, specific surfaces (SS) have been compared to the iron solubility by determining the ratio %Fe<sub>s</sub>/SS (Table 3). No relationship is observed between iron solubility and specific surface. The ratio %Fe<sub>s</sub>/SS is under 0,005% .m<sup>-2</sup>.g for iron (hydr-)oxide while for clays it is at least twice much higher, that means the great difference in iron solubility between these two mineral classes is not linked with the specific surface. Globally, specific surface effect on iron solubility doesn't seem to be as much significant as the chemical structure of solid phase. In consequence, it appears that iron solubility is closely linked to the mineralogical composition of aerosol.

#### 4. Biogeochemical Implications

[14] As iron oxides and hydroxides are composed by more than 50% of iron, they are usually considered as the main suppliers of dissolved iron resulting from dust particles dissolution. For example, several models predicting atmospheric dust deposition of soluble iron in ocean assume that soluble Fe within the dust mode is produced primarily through the dissolution of hematite [Meskhidze *et al.*, 2003; Fan *et al.*, 2006]. Our work allows us to check this hypothesis by calculating the contribution of each mineral found in dust to the total dissolved iron. Under the specific condition of this study, the concentration of dissolved iron coming from dust dissolution was estimated for an average mineralogical composition that was calculated using the mean values of the mineralogical composition from Table 1 (see Table 4). The relative mass content of iron (hydr-)oxides in dust is estimated with the dataset from Lafon *et al.* [2004]. For each mineral, concentrations of dissolved iron were calculated from their iron solubility values multiplied by their relative iron fraction in dust aerosols. Thus, the contribution of each mineral to the total dissolved iron is summarized in Table 4. These results point out the large contribution of clays, which represents more than 96% of the total dissolved iron, despite their low iron content but

thanks to their high iron solubility. On the other hand, the input from (hydr)oxides dissolution is quasi-negligible. Literature shows that reactions of ferric iron from oxides with organic species such as oxalate or by photochemical processes could play a significant role in producing soluble iron (e.g., Siffert and Sulzberger, 1991). Siffert and Sulzberger [1991] show that iron solubility in presence of oxalate increases by a factor 10 upon irradiation. However, even in these favourable conditions, iron solubility could reach value around 0.5% that is always smaller than the iron solubility of clays. Our results therefore suggest that the use of iron (hydr)oxides and particularly hematite in biogeochemical models, might induce an underestimation of the dissolved iron supply and hence an overestimation of atmospheric chemical processes contribution as in the increase of the solubility during dust transport. The impact of this trend in Fe solubility will be to smooth out the strong gradients in atmospheric iron supply to the ocean, with proportionately less soluble Fe delivered to areas close to major dust sources and more to remote areas, relative to most current models, which use a fixed value for aerosol Fe solubility. To provide realistic iron solubility values from mineral dust in wet deposition to the biogeochemical models, future work is planned in close conditions of a rainwater composition (pH, organic ligands) on each mineral. Moreover, the high solubilities observed in dust aerosols [Mahowald *et al.*, 2005] cannot be simply explained from our results; the contribution of the atmospheric processing or others sources of soluble iron need to be evaluated. Atmospheric process acting on mineralogical composition may produce more soluble matter. In consequence, further dissolution experiments on dust with various mineralogical compositions collected in source areas and after transport are indispensable to distinguish the effect of dust origin mineralogy and atmospheric processing. Finally, this work suggests that it is necessary to follow the mineralogy in the atmosphere, and its evolution with transport, in order to parameterize iron solubility in models.

#### References

- Avila, A., I. Queralt-Mitjans, and A. Alrcona (1997), Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain, *J. Geophys. Res.*, 102(D18), 21,977–21,996.
- Baker, A. R., and T. D. Jickells (2006), Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility, *Geophys. Res. Lett.*, 33, L17608, doi:10.1029/2006GL026557.

- Chen, Y., and R. L. Siefert (2004), Seasonal and spatial distributions and dry deposition fluxes of atmospheric total and labile iron over the tropical and subtropical North Atlantic Ocean, *J. Geophys. Res.*, **109**, D09305, doi:10.1029/2003JD003958.
- Deer, W. A., R. A. Howie, J. Zussman (1966), *An Introduction to the Rock Forming Minerals*, Longman, London.
- Desboeufs, K. V., R. Losno, F. Vimeux, and S. Cholbi (1999), The pH-dependent dissolution of wind-transported Saharan dust, *J. Geophys. Res.*, **104**(D17), 21,287–21,299.
- Desboeufs, K. V., R. Losno, and J. L. Colin (2001), Factors influencing aerosol solubility during cloud processes, *Atmos. Environ.*, **35**, 3529–3537.
- Duce, R. A., and N. W. Tindale (1991), The atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean, *Limnol. Oceanogr.*, **36**(8), 1715–1726.
- Fagerlund, G. (1973), Determination of specific surface by the BET method, *Mater. Struct.*, **6**(3), 239–245.
- Fan, S.-M., W. J. Moxim, and H. Levy II (2006), Aeolian input of bioavailable iron to the ocean, *Geophys. Res. Lett.*, **33**, L07602, doi:10.1029/2005GL024852.
- Gao, Y., S. Fan, and J. L. Sarmiento (2003), Aeolian iron input to the ocean through precipitation scavenging: A modeling perspective and its implication for natural iron fertilization in the ocean, *J. Geophys. Res.*, **108**(D7), 4221, doi:10.1029/2002JD002420.
- Glaccum, R. A., and J. M. Prospero (1980), Saharan aerosols over the tropical North Atlantic mineralogy, *Mar. Geol.*, **37**, 295–321.
- Hand, J. L., N. M. Mahowald, Y. Chen, R. L. Siefert, C. Luo, A. Subramaniam, and I. Fung (2004), Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: Biogeochemical implications, *J. Geophys. Res.*, **109**, D17205, doi:10.1029/2004JD004574.
- Jickells, T. D., et al. (2005), Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry and climate, *Science*, **308**(5718), 67–71.
- Jonhson, L. R. (1979), Mineralogical dispersal patterns of North Atlantic deep-sediments with particular reference to eolian dusts, *Mar. Geol.*, **29**, 335–345.
- Lafon, S., J.-L. Rajot, S. C. Alfaro, and A. Gaudichet (2004), Quantification of iron oxides in desert aerosol, *Atmos. Environ.*, **38**, 1211–1218.
- Li, Z., and V. P. Aneja (1992), Regional analysis of cloud chemistry at high elevations in the eastern United States, *Atmos. Environ., Part A*, **26**, 2001–2017.
- Mahowald, N. M., A. R. Baker, G. Bergametti, N. Brooks, R. A. Duce, T. D. Jickells, N. Kubilay, J. M. Prospero, and I. Tegen (2005), Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean, *Global Biogeochem. Cycles*, **19**, GB4025, doi:10.1029/2004GB002402.
- Menut, A. R., and A. F. Cano (2001), Baseline studies of the Clay Minerals Society source clays: Chemical analyses of major elements, *Clays Clay Miner.*, **49**(5), 381–386.
- Meskhidze, N., W. L. Chameides, A. Nenes, and G. Chen (2003), Iron mobilization in mineral dust: Can anthropogenic SO<sub>2</sub> emissions affect ocean productivity?, *Geophys. Res. Lett.*, **30**(21), 2085, doi:10.1029/2003GL018035.
- Siefert, C., and B. Sulzberger (1991), Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate: A case of study, *Langmuir*, **7**, 1627–1634.
- Sofikitis, A. (2004), Source et évolution des formes redox du fer en phase aqueuse atmosphérique, Ph.D. dissertation, Univ. Paris 7 et 12, Paris.
- Stumm, W., and G. Furrer (1987), The dissolution of oxides and aluminum silicates: Examples of surface coordination-controlled kinetics, in *Aquatic Surface Chemistry*, edited by W. Stumm, pp. 197–200, Wiley-Interscience, New York.
- Wells, M. L., M. M. Price, and K. W. Bruland (1995), Iron chemistry in seawater and its relationship to phytoplankton: A workshop report, *Mar. Chem.*, **48**, 157–182.
- Wieland, E., B. Wehrli, and W. Stumm (1988), The coordination chemistry of weathering: III. A generalization on the dissolution rates of minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1969–1981.
- Zhuang, G., Z. Yi, R. A. Duce, and P. R. Brown (1992), Chemistry of iron in marine aerosols, *Global Biogeochem. Cycles*, **6**, 161–173.

S. Caqueneau, Laboratoire des Formations Superficielle, Institut de Recherche pour le Développement, 32, av Henri Varagant, F-93143 Bondy cedex, France.

J.-L. Colin, K. V. Desboeufs, and E. Journet, LISA, Universités Paris 7 et Paris 12, CNRS, 61 avenue du général de Gaulle, F-94010 Créteil, France. (journet@lisa.univ-paris12.fr)



**ANNEXE 8 : Données concernant les échantillons d'aérosols collectés dans la zone Atlantique Tropical et Afrique de l'Ouest en 2005-2006.**

**Tableau A.8.1 : Données générales sur la collecte des échantillons.**

	volume m <sup>3</sup>	Date de début	heure début	Date de fin	heure fin	TEOM µg.m <sup>3</sup>
<b>Ba1_8</b>	0,4	04/06/2006	16:55	04/06/2006	17:36	4942
<b>Ba1_37</b>	3,0	23/06/2006	12:15	23/06/2006	16:08	589
<b>Ba1_60</b>	15,8	10/07/2006	14:08	11/07/2006	16:28	78
<b>Za_6</b>	5,0	19/05/2006	19:41	20/05/2006	17:52	364
<b>Za_13</b>	5,0	27/05/2006	19:37	28/05/2006	17:59	277
<b>Za_16</b>	5,0	30/05/2006	19:28	31/05/2006	18:20	-
<b>Ba0_4</b>	3,4	15/01/2006	9:10	15/01/2006	14:48	527
<b>Ba0_46</b>	13,6	08/02/2006	10:30	09/02/2006	9:15	440
<b>Ba0_47</b>	4,2	09/02/2006	9:23	09/02/2006	16:32	395
<b>Ba0_49</b>	3,3	10/02/2006	9:28	10/02/2006	15:00	440
<b>MB_7</b>	16,2	02/02/2006	9:02	03/02/2006	8:22	144
<b>MB_8</b>	17,3	03/02/2006	8:33	04/02/2006	8:18	123
<b>MB_19</b>	18,3	14/02/2006	8:37	15/02/2006	8:58	202
<b>G_22</b>	47,1	25/07/2005	10:38	27/07/2005	15:54	85
<b>G_23</b>	44,2	27/07/2005	16:12	29/07/2005	16:17	43
<b>G_24</b>	38,5	22/07/2005	16:55	25/07/2005	10:21	47

**Tableau A.8.2: Analyses chimiques élémentaires par SFX et %Fe<sub>libre</sub> déterminé par la méthode du CBD.**

	Al	Ca	Fe	K	Mg	P	Si	Ti	% Fe libre
	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	µg	
<b>Ba1_8</b>	83,3	3,3	54,1	11,2	3,7	0,7	204,1	11,9	79%
<b>Ba1_37</b>	99,1	5,5	63,1	13,6	5,3	0,9	248,6	13,6	80%
<b>Ba1_60</b>	86,1	15,6	51,9	15,9	7,6	0,9	206,4	8,8	67%
<b>Za_6</b>	130,3	112,6	68,0	39,5	32,1	1,6	319,4	7,4	50%
<b>Za_13</b>	168,0	150,0	88,4	38,5	37,2	0,8	391,2	9,7	45%
<b>Za_16</b>	286,4	265,8	176,6	94,6	71,1	3,2	671,1	18,2	56%
<b>Ba0_4</b>	108,0	59,5	62,2	22,1	21,4	1,3	420,7	6,9	52%
<b>Ba0_46</b>	176,5	43,6	110,5	33,7	15,9	1,8	429,4	17,6	69%
<b>Ba0_47</b>	136,8	36,9	72,1	22,0	14,7	1,4	341,7	9,9	58%
<b>Ba0_49</b>	112,4	40,7	66,0	20,4	15,2	1,3	315,7	7,6	61%
<b>MB_7</b>	99,6	93,8	76,6	27,0	17,2	3,5	241,1	7,5	72%
<b>MB_8</b>	134,8	102,3	97,3	28,3	20,2	4,7	310,8	10,1	70%
<b>MB_19</b>	222,7	230,1	159,2	42,9	55,0	9,1	542,9	17,8	72%
<b>G_22</b>	116,1	44,1	66,5	32,5	28,7	0,6	275,2	<LD	55%
<b>G_23</b>	281,9	82,5	152,9	70,1	53,2	0,6	634,3	<LD	59%
<b>G_24</b>	105,1	49,8	64,4	24,5	27,7	2,1	247,4		<LD

**Tableau A.8.3: Analyses chimiques élémentaires de la fraction dissoute par ICP-AES (1er extraction).**

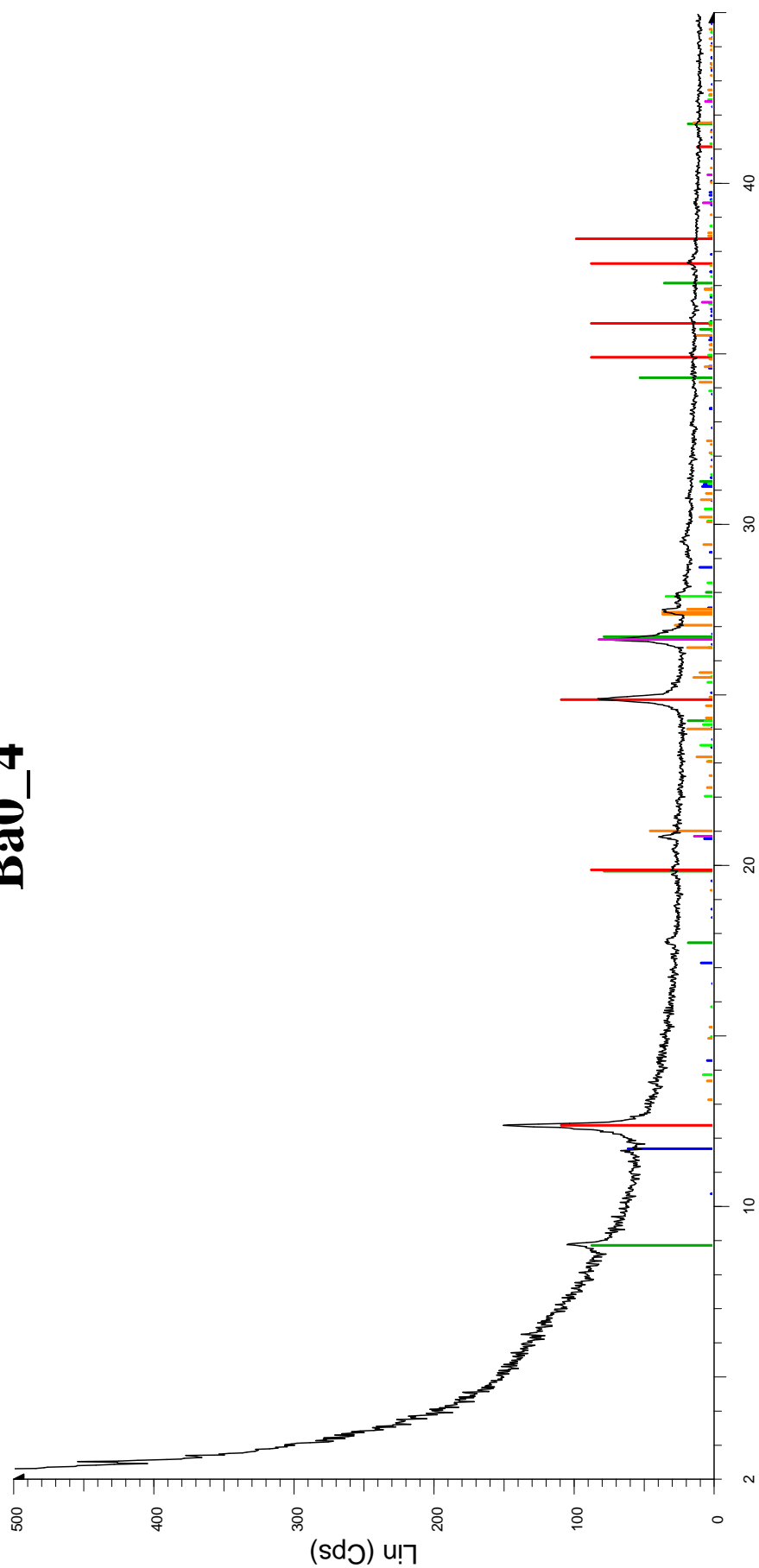
	Al	Ca	K	Mg	Mn	Na	P	S	Si
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
<b>Ba1_8</b>	0,9	<LD	<LD	0,7	1,2	<LD	2,5	<LD	<LD
<b>Ba1_37</b>	0,8	9,6	0,3	1,8	1,9	<LD	3,5	13,9	<LD
<b>Ba1_60</b>	4,6	108,0	38,6	15,3	4,0	26,4	6,8	208,1	<LD
<b>Za_6</b>	1,3	308,0	13,6	21,1	1,2	38,8	<LD	762,1	<LD
<b>Za_13</b>	1,0	451,9	13,0	28,4	1,6	53,0	<LD	382,2	<LD
<b>Za_16</b>	<LD	318,1	3,1	25,4	1,9	29,3	<LD	358,1	<LD
<b>Ba0_4</b>	0,9	592,2	67,0	52,9	3,0	153,8	7,3	404,2	0,0
<b>Ba0_46</b>	1,8	299,4	59,2	34,5	6,4	24,8	9,6	206,3	3,7
<b>Ba0_47</b>	1,9	258,0	23,3	21,4	3,6	22,7	5,9	273,3	3,3
<b>Ba0_49</b>	1,6	269,7	38,6	28,4	2,8	63,3	5,7	200,0	4,2
<b>MB_7</b>	0,9	<LD	<LD	0,7	1,2	<LD	2,5	<LD	<LD
<b>MB_8</b>	0,8	9,6	0,3	1,8	1,9	<LD	3,5	13,9	<LD
<b>MB_19</b>	4,6	108,0	38,6	15,3	4,0	26,4	6,8	208,1	<LD
<b>G_22</b>	2,2	477,6	133,4	270,1	4,0	1378,9	2,5	1032,9	<LD
<b>G_23</b>	2,1	668,5	100,0	168,9	5,9	757,6	4,9	1072,4	<LD
<b>G_24</b>	1,4	410,0	78,4	145,2	3,0	946,3	2,2	725,5	<LD



Tableau A.8.5 : Analyses anioniques par CI (1er extraction)

	fluorure mol/L	MSA mol/L	chlorure mol/L	nitrate mol/L	sulfate mol/L	oxalate mol/L	citrate mol/L	formate mol/L	acétate mol/L
<b>Ba1_8</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Ba1_37</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	3,4E-08	<LD	<LD	1,3E-05
<b>Ba1_60</b>	<LD	<LD	<LD	2,6E-06	<LD	3,8E-07	<LD	3,8E-08	6,3E-06
<b>Za_6</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	4,4E-08	<LD	<LD	<LD
<b>Za_13</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	7,2E-08	<LD	8,6E-08	<LD
<b>Za_16</b>	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>Ba0_4</b>	2,4E-07	1,2E-08	5,9E-06	<LD	<LD	3,6E-08	<LD	3,2E-07	<LD
<b>Ba0_46</b>	2,9E-08	<LD	1,0E-06	<LD	<LD	1,8E-08	<LD	7,5E-08	<LD
<b>Ba0_47</b>	2,5E-08	2,3E-08	3,1E-06	<LD	<LD	1,0E-08	<LD	<LD	<LD
<b>Ba0_49</b>	7,2E-08	<LD	2,1E-06	<LD	<LD	1,2E-08	<LD	2,2E-07	<LD
<b>MB_7</b>	7,8E-07	2,2E-08	1,2E-05	4,3E-06	5,0E-06	1,6E-07	<LD	3,5E-07	<LD
<b>MB_8</b>	1,0E-06	<LD	7,3E-06	2,4E-06	3,3E-06	1,7E-07	<LD	3,0E-07	<LD
<b>MB_19</b>	9,8E-07	2,0E-08	1,1E-05	3,7E-06	4,1E-06	2,5E-07	1,1E-08	3,3E-07	<LD
<b>G_22</b>	1,2E-07	1,1E-07	4,1E-05	1,9E-06	8,5E-06	1,1E-07	<LD	1,6E-06	<LD
<b>G_23</b>	<LD	<LD	2,2E-05	3,0E-06	7,3E-06	<LD	<LD	<LD	<LD
<b>G_24</b>	<LD	3,8E-08	3,4E-05	2,9E-06	6,2E-06	1,1E-07	<LD	5,3E-07	3,2E-07

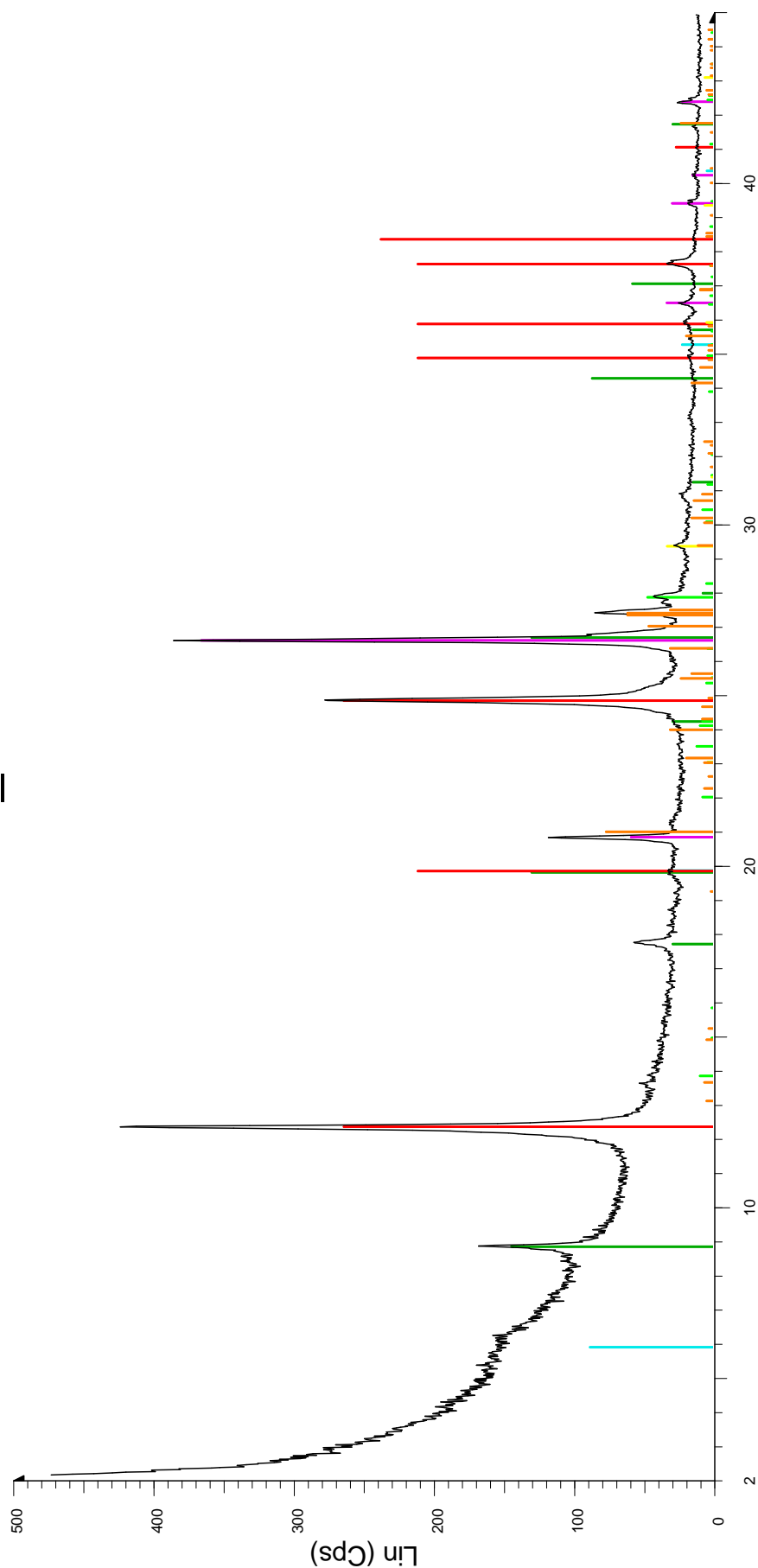
## Ba0\_4



## 2-Theta - Scale

[X] SOP-0-4 - File: SOP-0-4.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.083 ° - End: 70.068 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 10. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 27 s - 2-Theta: 2.083 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 °  
 [G] 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si<sub>4</sub>Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y: 6.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.25000 - b 9.18000 - c 20.00000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - gam  
 [R] 00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 8.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.16000 - b 8.93000 - c 7.39000 - alpha 90.000 - beta 104.500 - gamma 90.000 - 2 - 329.676 -  
 [L] 01-076-1746 (C) - Gypsum - CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> - Y: 4.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 10.47000 - b 15.15000 - c 6.28000 - alpha 90.000 - beta 98.970 - gamma 90.000 - Base-centered - C  
 [M] 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 6.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) - 3  
 [G] 00-009-0466 (\*) - Albite, ordered - NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.16000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-  
 [L] 00-019-0926 (\*) - Microcline, ordered - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 3.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.58100 - b 12.96100 - c 7.22300 - alpha 90.650 - beta 115.940 - gamma 87.630 - Base-centered - C-

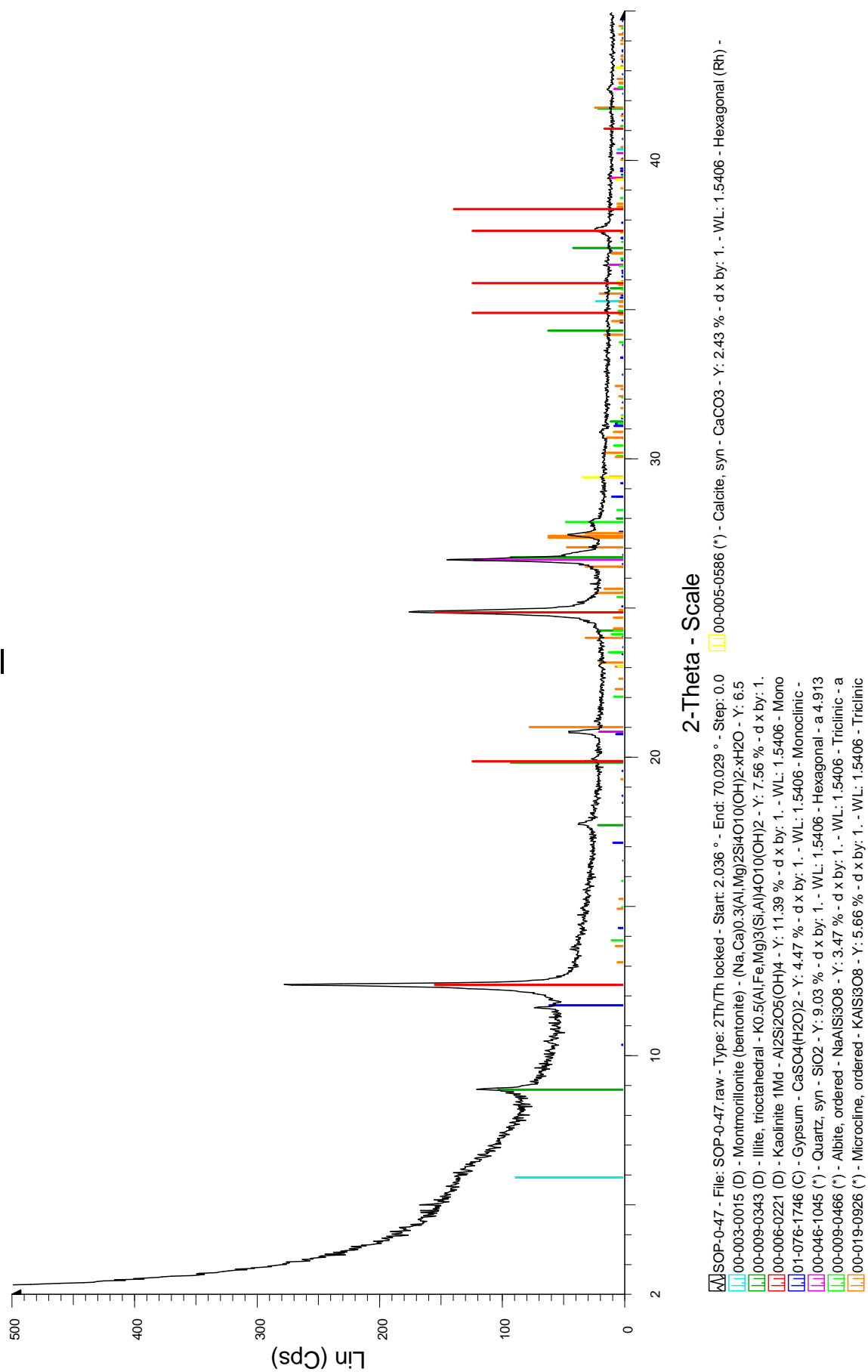
## Ba0\_46



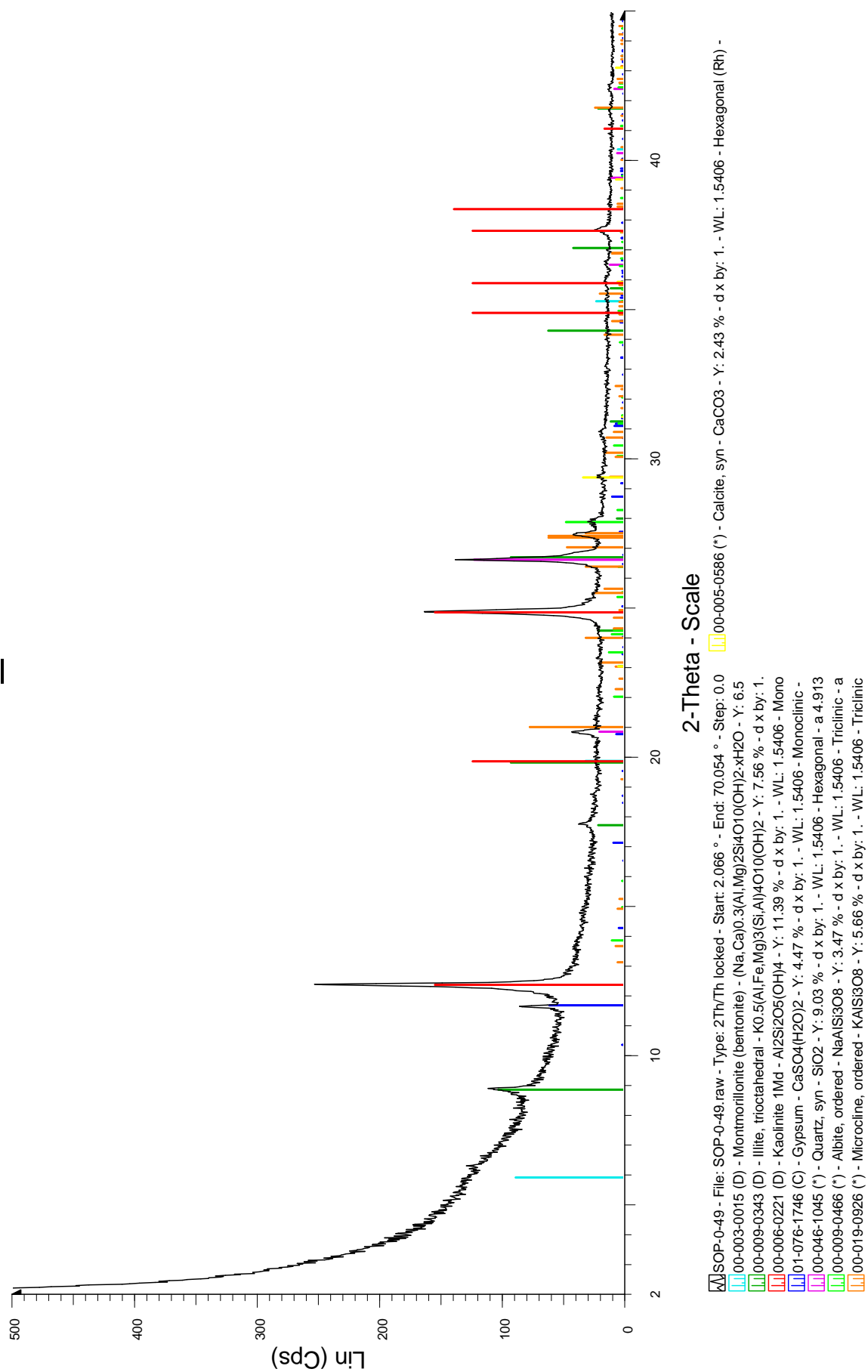
## 2-Theta - Scale

[X]SOP-0-46 - File: SOP-0-46.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.143 ° - End: 70.117 ° - Step: 0.020 ° - Time Started: 28 s - Temp.: 27 °C - Theta: 1.000 ° - Chit: 0.0  
 [C]00-003-0015 (D) - Montmorillonite (bentonite) - (Na,Ca)<sub>0.3</sub>(Al,Mg)<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O - Y: 6.51 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 -  
 [G]00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y: 10.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.25000 - b 9.18000 - c 20.00000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - 2 - 329.676  
 [R]00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 19.53 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.16000 - b 8.93000 - c 7.39000 - alpha 90.000 - beta 104.500 - gamma 90.000 - 2 - 329.676  
 [M]00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 27.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) -  
 [G]00-009-0466 (\*) - Albite, ordered - NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 3.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.16000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-  
 [R]00-019-0926 (\*) - Microcline, ordered - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 5.66 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.58100 - b 12.96100 - c 7.22300 - alpha 90.650 - beta 115.940 - gamma 87.630 - Base-centered - C-  
 [M]00-005-0586 (\*) - Calcite, syn - CaCO<sub>3</sub> - Y: 2.43 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - a 4.98900 - b 4.98900 - c 17.06200 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - R-3c (1

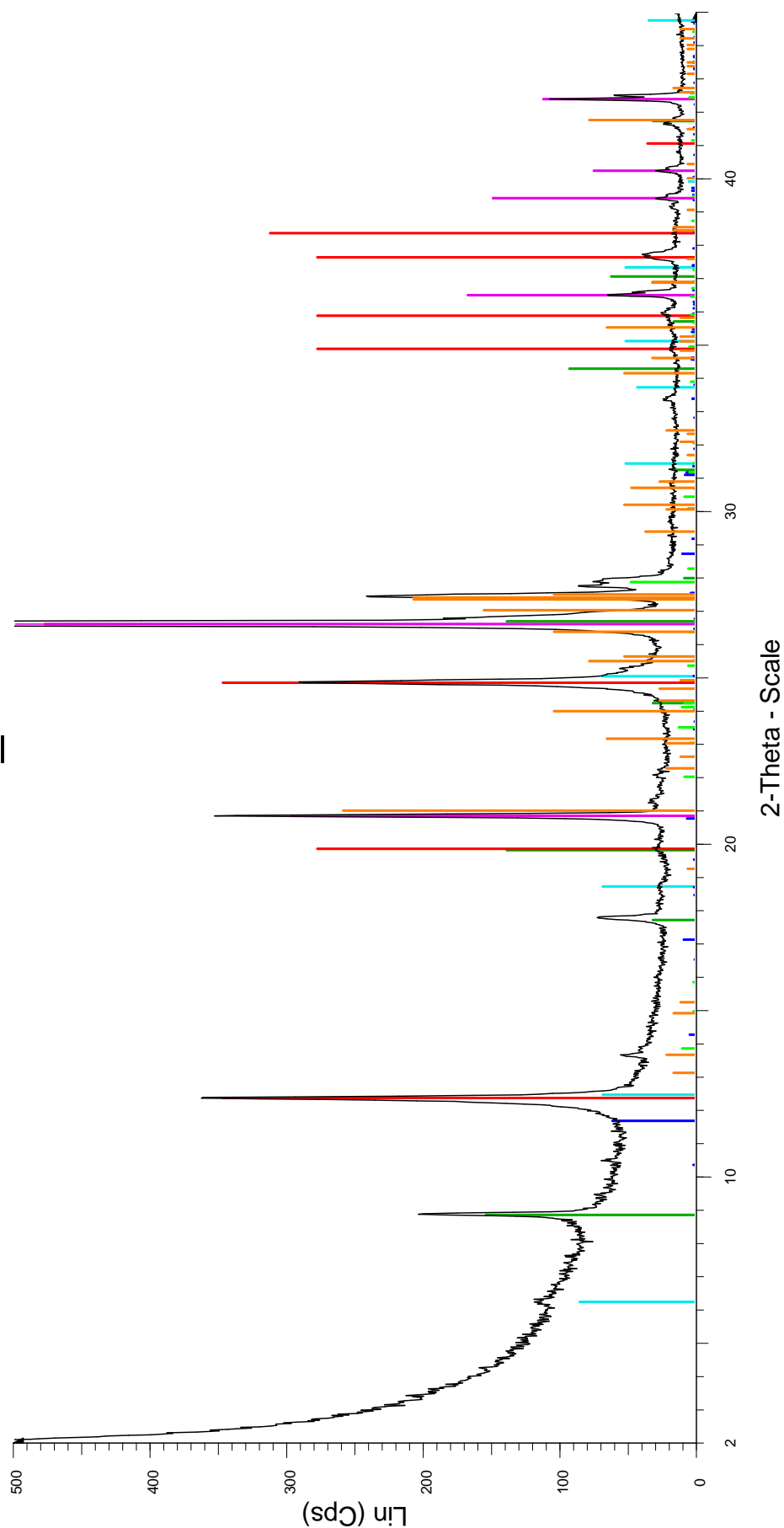
## Ba0\_47



## Ba0\_49

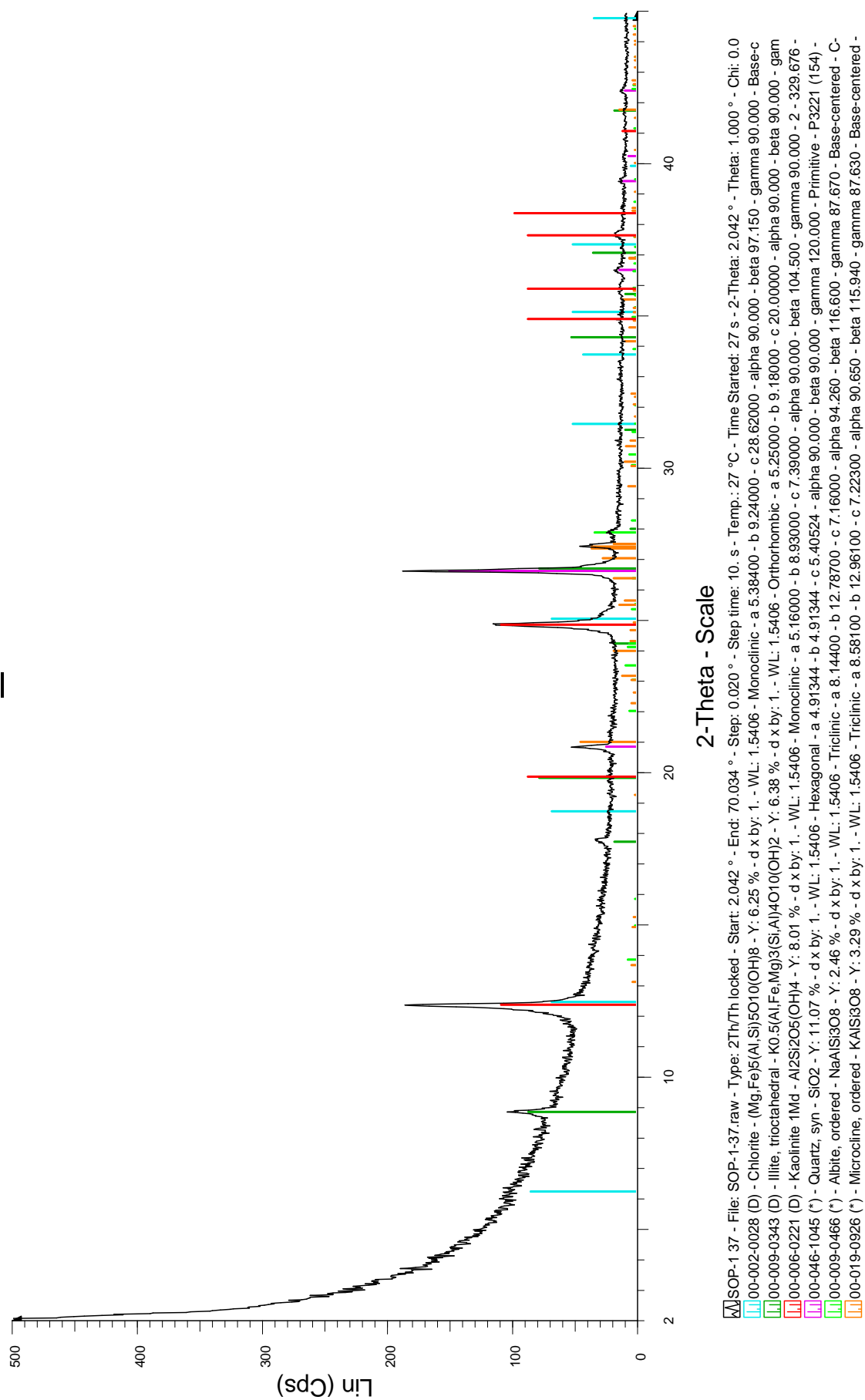


## Ba1\_8

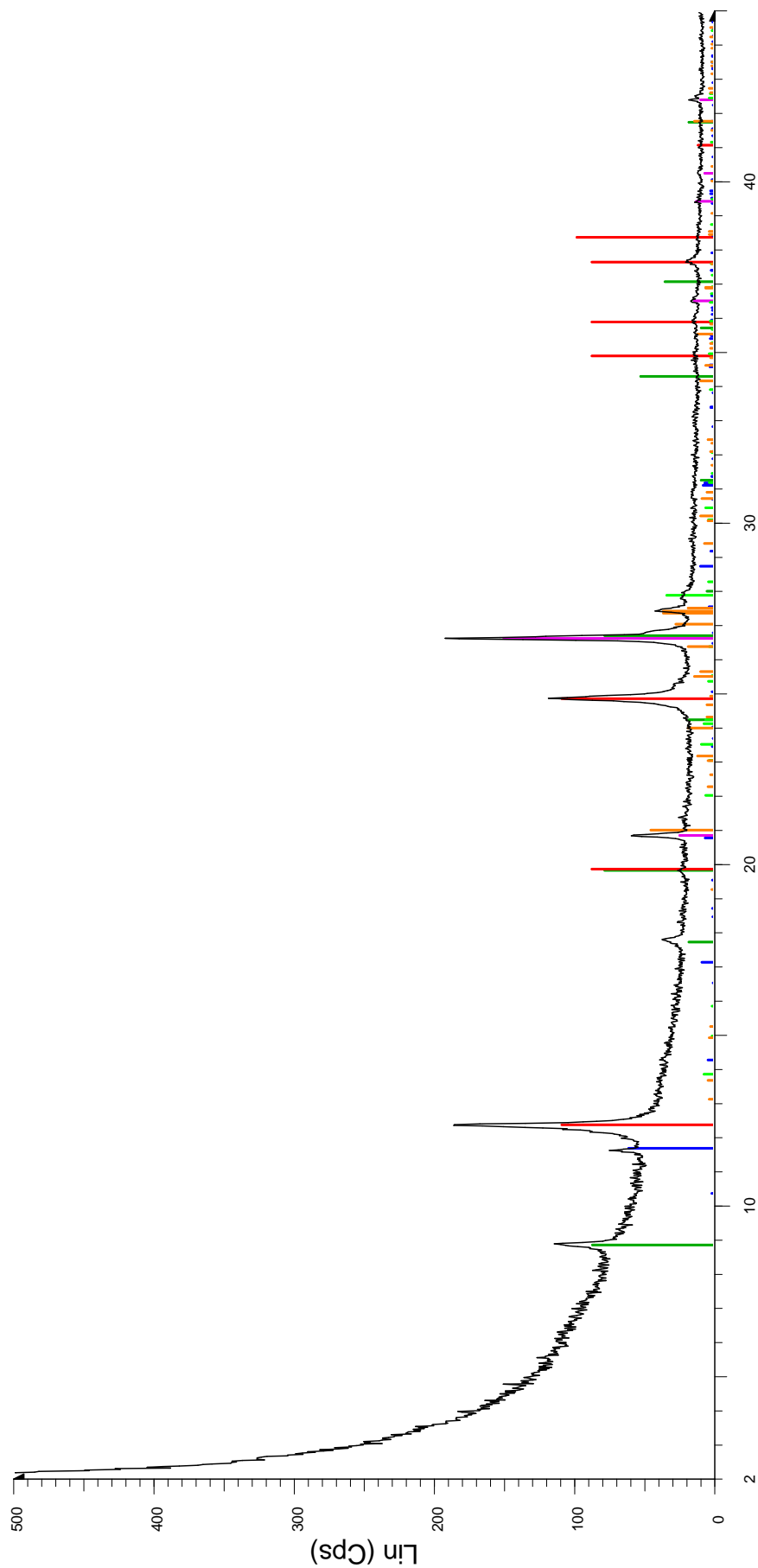


[X] SOP-1-8 - File: SOP-1-8.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.000 ° - End: 70.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 10. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 27 s - 2-Theta: 2.000 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.00 °  
 [ ] 00-002-0028 (D) - Chlorite - (Mg,Fe)5(Al,Si)5O10(OH)8 - Y: 6.25 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.38400 - b 9.24000 - c 28.62000 - alpha 90.000 - beta 97.150 - gamma 90.000 - Base-c  
 [ ] 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K0.5(Al,Fe,Mg)3(Si,Al)4O10(OH)2 - Y: 11.34 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.25000 - b 9.18000 - c 20.00000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - ga  
 [ ] 00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al2Si2O5(OH)4 - Y: 25.62 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.16000 - b 8.93000 - c 7.39000 - alpha 90.000 - beta 104.500 - gamma 90.000 - 2 - 329.676  
 [ ] 01-076-1746 (C) - Gypsum - CaSO4(H2O)2 - Y: 4.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 10.47000 - b 15.15000 - c 6.28000 - alpha 90.000 - beta 98.970 - gamma 90.000 - Base-centered - C  
 [ ] 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO2 - Y: 137.02 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P3221 (154) -  
 [ ] 00-009-0466 (\*) - Albite, ordered - NaAlSi3O8 - Y: 3.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.16000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-  
 [ ] 00-019-0926 (\*) - Microcline, ordered - KAlSi3O8 - Y: 19.09 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.58100 - b 12.96100 - c 7.22300 - alpha 90.650 - beta 115.940 - gamma 87.630 - Base-centered

## Ba1\_37



# Ba1\_60

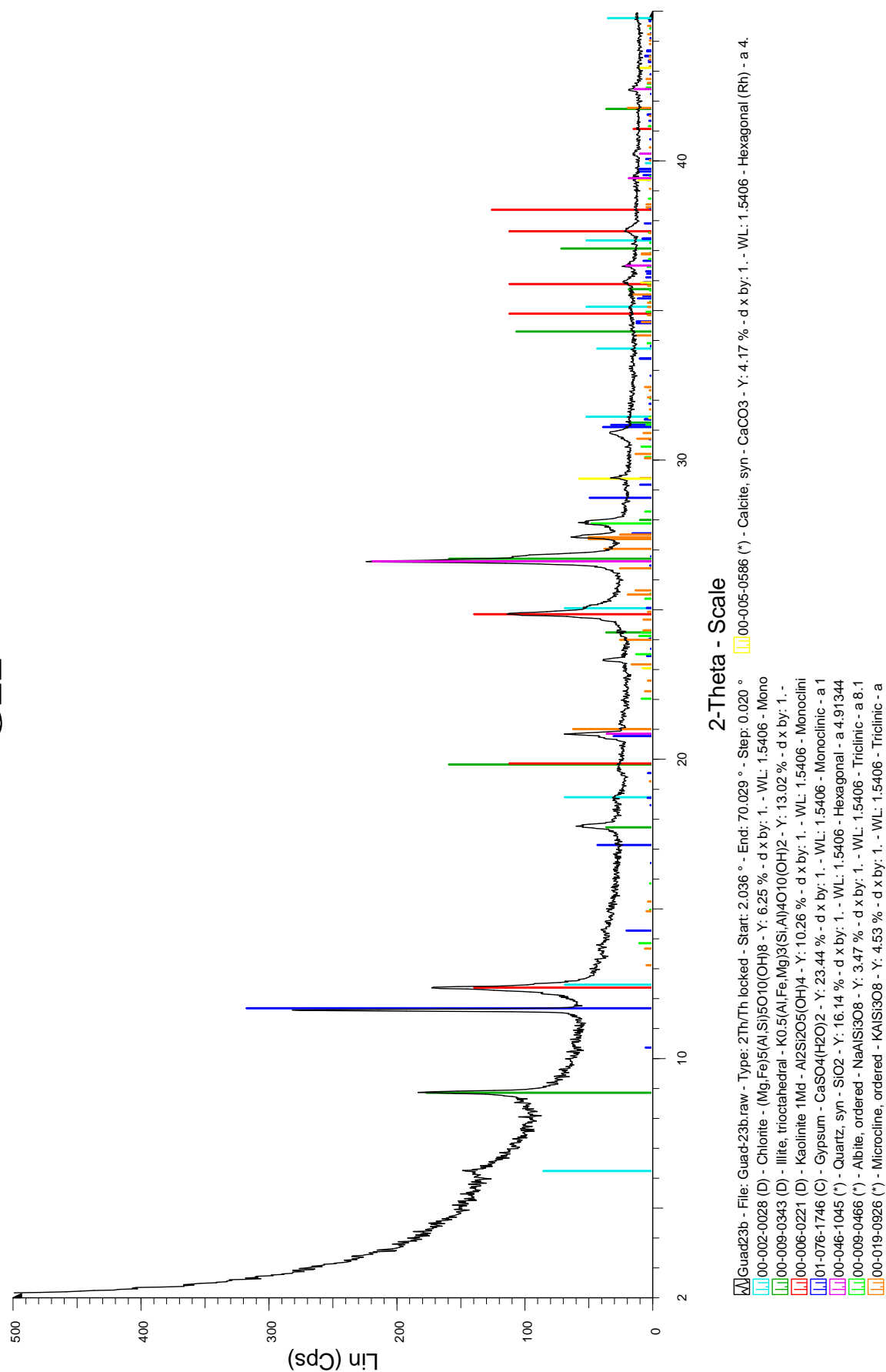


2-Theta - Scale

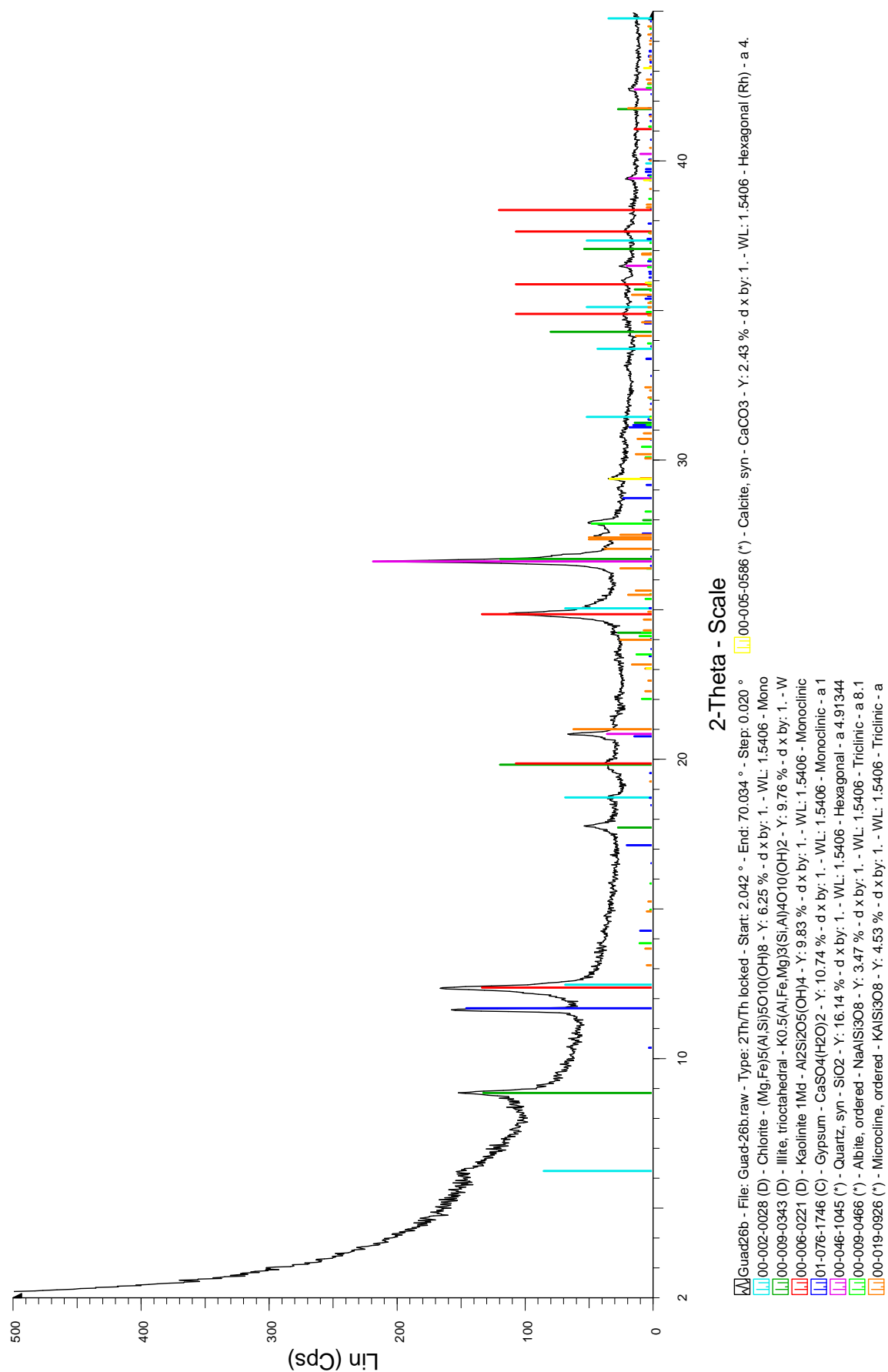
☒ SOP-1-60 - File: SOP-1-60.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 2.054 ° - End: 70.044 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 10. s - Temp.: 27 °C - Time Started: 27 s - 2-Theta: 2.054 ° - Theta: 1.000 ° - Chi: 0.0  
☐ 00-009-0343 (D) - Illite, trioctahedral - K<sub>0.5</sub>(Al,Fe,Mg)<sub>3</sub>(Si<sub>4</sub>Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> - Y: 6.38 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 5.25000 - b 9.18000 - c 20.00000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - gam  
☐ 00-006-0221 (D) - Kaolinite 1Md - Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> - Y: 8.01 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.16000 - b 8.93000 - c 7.39000 - alpha 90.000 - beta 104.500 - gamma 90.000 - 2 - 329.676 -  
☐ 01-076-1746 (C) - Gypsum - CaSO<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> - Y: 4.47 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 10.47000 - b 15.15000 - c 6.28000 - alpha 90.000 - beta 98.970 - gamma 90.000 - Base-centered - C  
☐ 00-046-1045 (\*) - Quartz, syn - SiO<sub>2</sub> - Y: 11.07 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Hexagonal - a 4.91344 - b 4.91344 - c 5.40524 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 120.000 - Primitive - P321 (154) -  
☐ 00-009-0466 (\*) - Albite, ordered - NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 2.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.14400 - b 12.78700 - c 7.16000 - alpha 94.260 - beta 116.600 - gamma 87.670 - Base-centered - C-  
☐ 00-019-0926 (\*) - Microcline, ordered - KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> - Y: 3.29 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Triclinic - a 8.58100 - b 12.96100 - c 7.22300 - alpha 90.650 - beta 115.940 - gamma 87.630 - Base-centered -



## G22



## G24



## ANNEXE 9 : Résultats des analyses chimiques des échantillons de pluies collectés à Banizoumbou en juin et juillet 2006.

**Tableau A.9.1:** Analyses chimiques élémentaires par SFX de la phase particulaire des pluies après filtration à 0,2µm (en mg/filtre).

échnatillons	Ca mg	Fe mg	Mg mg	Al mg	Si mg	P mg	K mg	Ti mg
1a	x	x	x	x	x	x	x	x
2a	0,89	12,61	1,00	20,23	47,38	0,16	2,79	2,49
2b	0,04	0,28	0,03	0,43	1,01	<LD	0,07	0,04
3a	x	x	x	x	x	x	x	x
3b	0,01	0,09	0,01	0,16	0,39	<LD	0,02	0,02
4a	0,09	0,37	0,06	0,73	1,61	0,01	0,08	0,07
5a	1,35	20,42	1,32	46,74	90,76	0,29	3,78	5,72
5b	0,31	3,94	0,25	7,63	18,09	0,05	0,82	1,01
5c	0,02	0,39	0,03	0,86	2,08		0,09	0,11
6a	0,16	1,28	0,17	2,49	5,42	0,02	0,33	0,22
6b	x	0,80	x	x	x	x	x	x
7a	0,10	1,52	0,09	2,37	6,57	0,02	0,37	0,36
7b	0,11	1,14	0,13	2,03	5,33	0,02	0,33	0,23
7c	0,04	0,73	0,11	1,33	3,30	0,01	0,20	0,12
8a	0,25	3,95	0,28	8,12	16,80	0,05	0,71	0,94
8b	0,09	1,64	0,18	3,40	7,20	0,03	0,36	0,34
8c	0,16	1,91	0,28	3,58	8,22	0,03	0,47	0,34
9a	0,25	3,30	0,19	5,92	14,91	0,05	0,77	0,91
9b	0,08	0,56	0,09	1,21	2,50	0,01	0,12	0,09
9c	0,02	0,27	0,05	0,60	1,42	<LD	0,07	0,05
10a	0,06	1,08	0,08	2,23	5,30	0,01	0,24	0,29
10b	0,09	1,32	0,12	2,82	6,21	0,02	0,29	0,34
10c	0,03	0,35	0,04	0,58	1,43	<LD	0,09	0,07
10d	x	x	x	x	x	x	x	x

**Tableau A.9.1:** Fer particulaire, fer dissous et Fe(II) dissous dans les échantillons de pluie.

échantillons	Fe particulaire mg/L	Fe dissous µg/L	Fe(II) dissous ppb ou µg/L	%Fe(II)
1a	x	136,4	126	92%
2a	271	193,0	146	76%
2b	5,5	124,0	113	91%
3a	x	x	x	x
3b	2,2	205,6	175	85%
4a	12,0	6,74	2,76	41%
5a	1,57.10 <sup>3</sup>	7,34	x	x
5b	26,8	48,3	41,0	85%
5c	5,2	51,7	46,3	90%
6a	22,3	4,84	2,08	43%
6b	28	3,22	x	x
7a	13,8	1,70	x	x
7b	21,2	4,16	x	x
7c	2,6	1,75	x	X
8a	43,9	119,9	109	91%
8b	9,41	55,8	50,0	90%
8c	6,05	0,28	x	x
9a	18,6	4,03	3,12	77%
9b	2,6	0,69	0,18	26%
9c	2,1	14,1	11,1	79%
10a	4,59	179,5	175	98%
10b	4,26	85,4	82,5	97%
10c	1,0	85,5	82,5	97%
10d	x	<LD	x	x

**Tableau A.9.2:** Analyses chimiques élémentaires en phase dissoute des pluies par ICP-AES (en ppb).

échantillons	Ca	Cu	K	Mg	Mn	Na	P	Si	Sr	Ti
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2a	0,171.10 <sup>3</sup>	1,48	541	730	72,9	333	41,1	2,17.10 <sup>3</sup>	12,0	8,87
2b	x	x	x	x	x	x	X	x	x	x
3a	x	x	x	x	x	x	X	x	x	x
3b	x	x	x	x	x	x	X	x	x	x
4a	0,101.10 <sup>3</sup>	1,05	357	83,0	12,1	292	5,26	76,6	5,76	<LD
5a	3,57.10 <sup>3</sup>	3,92	9,87.10 <sup>3</sup>	1,13.10 <sup>3</sup>	139	1,36.10 <sup>3</sup>	55,4	157	21,7	<LD
5b	542	0,48	273	156	22,5	101	11,8	298	4,17	1,85
5c	188	<LD	61,3	62,6	9,31	16,1	0,61	143	1,16	0,96
6a	1,38.10 <sup>3</sup>	0,16	361	186	45,6	213	21,8	10,8	8,00	<LD
6b	1,93.10 <sup>3</sup>	0,14	404	244	63,3	202	37,3	16,5	11,3	<LD
7a	823	0,01	249	93,2	25,9	201	8,39	<LD	3,43	<LD
7b	1,95.10 <sup>3</sup>	0,05	357	177	46,4	288	22,9	3,86	9,57	<LD
7c	188	<LD	40,6	25,0	6,21	50,8	0,31	<LD	1,22	<LD
8a	935	2,05	389	226	38,0	180	3,85	263	4,82	0,92
8b	347	0,42	191	66,6	12,5	197	1,47	105	1,81	0,38
8c	307	0,18	69,3	37,0	8,88	47,1	1,26	<LD	1,74	0,34
9a	236	0,22	156	76,5	15,7	74,5	6,59	3,21	1,88	0,30
9b	153	<LD	46,9	22,5	4,38	46,6	3,90	<LD	0,96	0,10
9c	324	0,02	89,6	31,1	4,14	78,6	<LD	20,90	1,26	0,04
10a	302	0,52	185	157,3	22,8	66,8	5,72	539	2,26	2,37
10b	176	<LD	81,2	78,3	11,6	28,5	<LD	226	1,31	0,83
10c	135	<LD	40,7	66,4	7,72	17,1	<LD	263	1,01	1,02
10d	60,2	<LD	<LD	11,0	3,22	1,56	<LD	<LD	0,48	<LD

**Tableau A.9.2:** Analyse anionique de la phase dissoute des pluies par CI (en mol/L)

échantillons	bromure mol/L	phosphate mol/L	fluorure mol/L	sulfate mol/L	nitrate mol/L	chlorure mol/L	pyruvate mol/L	tartrate mol/L	oxalate mol/L	propionate mol/L	formate mol/L	acétate mol/L
1	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2a	2,6E-07	2,4E-07	2,0E-06	2,4E-05	4,3E-05	4,0E-05	2,3E-07	1,0E-06	2,4E-07	x	1,3E-07	x
2b	3,8E-07	6,3E-07	2,1E-06	2,2E-05	4,2E-05	2,7E-05	3,1E-07	5,0E-07	2,1E-07	4,6E-08	1,5E-07	x
3a	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3b	2,0E-07	1,1E-07	2,7E-07	1,4E-05	3,3E-05	1,7E-05	1,8E-07	x	1,5E-07	x	1,3E-07	x
4a	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
5a	1,3E-07	2,0E-07	7,6E-06	3,4E-05	6,4E-05	4,5E-05	3,9E-07	x	1,1E-06	6,3E-06	1,6E-07	x
5b	1,7E-07	4,5E-08	2,8E-06	1,6E-05	2,2E-05	2,7E-05	1,8E-07	x	1,7E-07	x	2,0E-07	1,6E-07
5c	1,6E-07	4,0E-07	8,7E-06	1,1E-05	1,2E-05	4,8E-05	2,1E-07	x	1,4E-06	x	7,2E-07	8,5E-07
6a	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
6b	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
7a	2,0E-07	1,9E-07	3,2E-07	4,5E-06	1,6E-05	1,1E-05	1,8E-07	1,8E-07	1,4E-07	<LD	1,3E-07	x
7b	1,8E-07	4,1E-07	1,8E-06	1,7E-05	2,5E-05	4,6E-05	1,8E-07	<LD	5,3E-07	<LD	1,7E-05	2,3E-07
7c	1,4E-07	2,1E-07	1,2E-07	4,3E-06	8,1E-06	2,8E-06	1,8E-07	1,6E-07	3,7E-07	<LD	1,1E-05	1,4E-05
8a	2,4E-07	6,5E-07	3,1E-06	1,5E-05	4,8E-05	3,7E-05	1,8E-07	<LD	2,9E-06	<LD	8,9E-07	6,1E-06
8b	1,5E-07	1,2E-07	4,9E-07	4,4E-06	1,1E-05	4,4E-06	1,8E-07	<LD	5,2E-07	<LD	2,5E-07	4,0E-07
8c	1,5E-07	3,9E-07	8,3E-07	4,6E-06	1,1E-05	1,1E-05	1,9E-07	<LD	5,9E-07	<LD	1,2E-05	4,9E-07
9a	1,2E-07	2,5E-07	4,2E-07	3,1E-06	8,6E-06	5,2E-06	1,8E-07	<LD	8,7E-07	2,9E-07	1,2E-05	1,7E-05
9b	1,4E-07	3,0E-07	2,8E-07	2,8E-06	7,2E-06	5,3E-06	1,8E-07	<LD	5,6E-07	1,5E-07	1,1E-05	1,4E-05
9c	1,4E-07	2,7E-07	4,7E-07	3,1E-06	1,0E-05	1,5E-05	2,0E-07	<LD	6,7E-07	2,5E-07	1,4E-05	1,7E-05
10a	1,4E-07	3,5E-07	5,3E-07	4,5E-06	1,1E-05	8,0E-06	1,8E-07	<LD	6,2E-07	<LD	8,4E-06	2,5E-06
10b	1,2E-07	1,7E-07	2,9E-07	2,8E-06	6,2E-06	2,1E-06	1,8E-07	<LD	4,0E-07	<LD	6,4E-06	9,1E-06
10c	1,3E-07	3,2E-07	4,1E-07	2,0E-06	4,8E-06	4,2E-05	2,4E-07	<LD	4,1E-07	<LD	3,8E-06	6,8E-06
10d	1,4E-07	3,0E-07	3,3E-06	7,3E-06	9,3E-06	4,8E-05	3,4E-07	<LD	1,4E-06	2,3E-07	9,7E-06	1,3E-05





## Résumé :

*L'étude de la solubilité et de la spéciation rédox du fer d'origine désertique en phase aqueuse atmosphérique est essentielle pour estimer l'impact des apports atmosphériques en fer sur la production primaire marine et donc sur le cycle biogéochimique du carbone.*

*Dans ce contexte, l'objectif de ma thèse était d'étudier les relations entre le statut minéralogique du fer et sa solubilité/spéciation rédox en phase aqueuse atmosphérique au cours du cycle atmosphérique des particules désertiques. J'ai ainsi mené en parallèle (i) une étude en laboratoire pour caractériser la solubilité et la spéciation rédox du fer dissous issu des différents minéraux qui constituent l'aérosol désertique et (ii) une caractérisation fine sur le terrain de la physico-chimie, de la minéralogie et de la solubilité/spéciation rédox du fer dans les aérosols désertiques et dans les pluies en zones sources désertiques et en zones de transport (axe Afrique de l'Ouest-Atlantique tropical).*

*Un des principaux résultats émanant de ces travaux montre que parmi les minéraux typiquement trouvés dans les aérosols désertiques, ce sont les argiles qui contribuent majoritairement à libérer du fer en phase dissoute, au détriment des (hyd)oxydes de fer jusqu'à présent identifiés comme les principaux fournisseurs de fer dissous. Les mesures réalisées sur des aérosols permettent de conclure que cette approche originale, via la composition minéralogique de l'aérosol, pourrait, à terme, permettre de paramétriser la solubilité du fer, voir même son évolution au cours du cycle atmosphérique des particules. Les mesures réalisées dans les pluies révèlent toutefois qu'il est important de prendre en compte l'ensemble des facteurs d'influence et notamment l'effet de l'irradiation ou de la composition chimique de la phase aqueuse.*

**Mots clés :** *aérosols désertiques, fer, solubilité, FeII/FeIII, spéciation rédox, minéralogie, Sahel, Sahara, Atlantique Tropical, AMMA, SOLAS.*

